



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

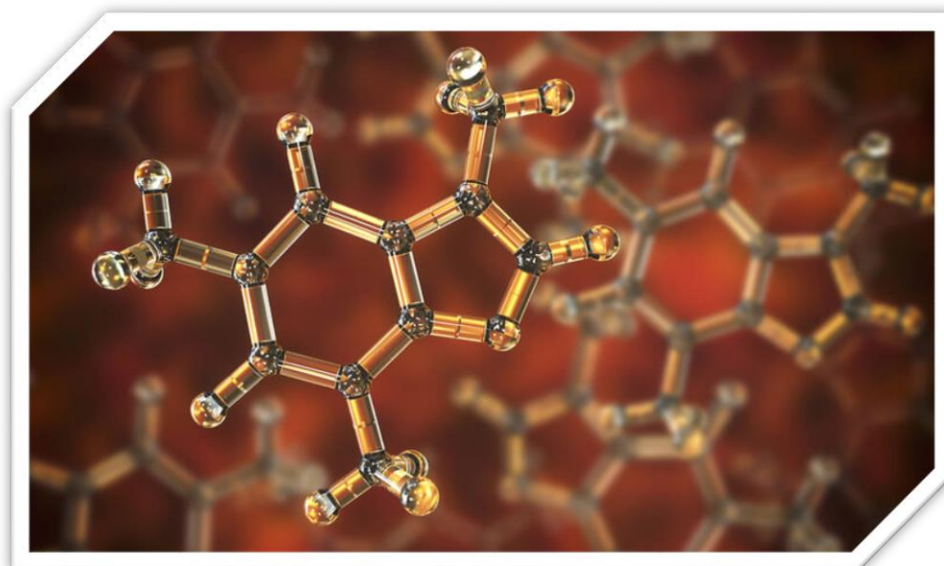
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# **ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ (PP) ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ**

**Διονυσία Κουράνου**



ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

**Σταματίνα Ν. Βουγιούκα**

*Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ*

**ΑΘΗΝΑ 2022**

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, σε συνεργασία με το Εργαστήριο Οργανικής Χημείας, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας κας Σταματίνας Ν. Βουγιούκα. Αντικείμενο της εργασίας ήταν η σταθεροποίηση ανακυκλωμένου (Post-Consumer Recycled ή PCR) πολυπροπυλενίου, αποκλειστικά με φυσικά αντιοξειδωτικά πρόσθετα από υπολείμματα της παραγωγής καφέ (Spent Coffee Residue ή SCR). Η εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας έγινε το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022 και παρά τις αντιξοότητες που επέφερε η πανδημία του Covid-19, όλα τα εργαστήρια διεξήχθησαν με επιτυχία, πάντα λαμβάνοντας τα απαραίτητα μέτρα προστασίας. Στα πλαίσια αυτών των εργαστηρίων είχα την χαρά και την τιμή να συνεργαστώ με πολλούς ανθρώπους, η συμβολή των οποίων ήταν καθοριστική για την περάτωση του εν λόγω ερευνητικού έργου που σηματοδοτεί και το τέλος των προπτυχιακών σπουδών μου.

Υπό αυτό το πρίσμα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, πρώτη από όλους την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Σταματίνα Ν. Βουγιούκα, η οποία μου έδωσε την ευκαιρία να ενταχθώ στην ομάδα του εργαστηρίου της, ενώ ταυτόχρονα με εμπιστεύτηκε με ένα τόσο καινοτόμο και ενδιαφέρον ερευνητικό θέμα. Ακόμα, θα ήθελα να την ευχαριστήσω για όλες τις γνώσεις και δεξιότητες που μου προσέφερε απλόχερα, κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών, όσο και για το γνήσιο ενδιαφέρον και την καθοδήγησή της καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Βέβαια, θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Αναστασία Δέτση, που διασφάλισε την βέλτιστη, αρμονική, ευχάριστη και καρποφόρα συνεργασία, μεταξύ των δύο εργαστηριακών ομάδων.

Ακολούθως, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον Δρ. Δημήτριο Κορρέ για όλη την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, ήδη από τα πρώτα στάδια της συνεργασίας μας. Ο ρόλος του ήταν καθοριστικής σημασίας για την διεξαγωγή του πειραματικού μέρους, αλλά και της συγγραφής της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη, αλλά και τους υποψήφιους διδάκτορες: Κωνσταντίνα Χρονάκη, Αγγελική Μυταρά, Χριστίνα Γκουντέλα, Χρήστο Ζωτιάδη και Χρήστο Παναγιωτόπουλο για την άμεση ανταπόκριση, την συνεχή βοήθεια και την αμέριστη ηθική και ψυχική υποστήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια της παραμονής μου στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Η ομάδα αυτή ήταν αναμφίβολα η καλύτερη ομάδα ανθρώπων με τους οποίους θα μπορούσα να συνεργαστώ στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας και οι μέρες μας σε αυτό το εργαστήριο θα είναι πάντα από τις αγαπημένες μου αναμνήσεις.

Βέβαια, μεταξύ των άλλων, δε θα μπορούσα να παραλείψω την Δρ. Ανδρομάχη Τζάνη, αλλά και την υποψήφια διδάκτορα Μαρία Μπαϊρακτάρη, τις οποίες ευχαριστώ για την πολύτιμη βοήθειά τους κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων στο Εργαστήριο της Οργανικής Χημείας. Σαφώς και όλα τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου ήταν ιδιαίτερος βοηθητικά και για αυτό θα ήθελα να τα ευχαριστήσω εξίσου, για τη διασφάλιση ενός ασφαλούς κλίματος, υγιούς και επικοινωνιακής συνεργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον κο Βασίλη Ταβλαρίδη, Χημικό Μηχανικό της εταιρίας BIOMEΣ, ο οποίος υποστηρίζοντας το ερευνητικό μας έργο, μας προμήθευσε με την απαραίτητη πολυμερική πρώτη ύλη. Η προσφορά των πολυμερικών υλικών, όσο και των αντίστοιχων Material Safety Data Sheets από την εταιρία ήταν καθοριστικής σημασίας για την υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους αγαπημένους μου φίλους, για όλη την στήριξη και υποστήριξή τους καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και κατά τα έτη των ακαδημαϊκών σπουδών μου γενικότερα. Ευχαριστώ που όλα αυτά τα χρόνια δεν έπαψαν να πιστεύουν σε μένα και πάντα με ενθάρρυναν να συνεχίζω τον ευγενή αγώνα, παρά τις οποιεσδήποτε δυσκολίες.

Διονυσία Κουράνου

Αθήνα 2022

## Περιεχόμενα

Πρόλογος / Ευχαριστίες.....	i
Περιεχόμενα.....	iii
Κατάλογος Πινάκων.....	vi
Κατάλογος Σχημάτων.....	viii
Κατάλογος Εικόνων.....	x
Περίληψη.....	xii
Abstract.....	xiv
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	1
1.1. Πολυολεφίνες.....	1
1.2. Πολυπροπυλένιο.....	2
1.2.1. Γενικά Στοιχεία.....	2
1.2.2. Χαρακτηριστικές ιδιότητες.....	4
1.2.3. Βιομηχανική παραγωγή.....	8
1.3. Οξείδωση πολυπροπυλενίου.....	12
Βιβλιογραφία.....	15
Κεφάλαιο 2: Ανακύκλωση πολυμερικών υλικών.....	16
2.1. Γενικά στοιχεία.....	16
2.2. Τύποι πλαστικών απορριμμάτων.....	17
2.3. Τεχνολογίες ανακύκλωσης πλαστικών απορριμμάτων.....	18
2.3.1. Μηχανική ανακύκλωση.....	18
2.3.2. Χημική ανακύκλωση.....	22
2.4. Ανασταθεροποίηση.....	23
Βιβλιογραφία.....	25
Κεφάλαιο 3: Αντιοξειδωτικά πρόσθετα.....	26
3.1. Εισαγωγή στα πρόσθετα.....	26
3.2. Αντιοξειδωτικά πρόσθετα.....	29
3.2.1. Συνθετικά αντιοξειδωτικά.....	31
3.2.2. Μετανάστευση προσθέτων.....	32
3.2.3. Φυσικά αντιοξειδωτικά.....	35
Βιβλιογραφία.....	38

Κεφάλαιο 4: Ο καφές ως πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών .....	40
4.1. Καφές.....	40
4.2. Μακροσκοπικά χαρακτηριστικά καφέ .....	41
4.3. Χημική σύσταση.....	42
4.4. Αντιοξειδωτική δράση .....	43
4.5. Υπολείμματα καφέ .....	43
4.5.1. Χημική σύσταση υπολειμμάτων καφέ.....	45
4.5.2. Πολυφαινόλες .....	45
Βιβλιογραφία .....	52
Κεφάλαιο 5: Πειραματικό μέρος.....	53
5.1. Σκοπός διπλωματικής εργασίας - Εργαστηριακό πλάνο.....	53
5.2. Πρώτες ύλες & αντιδραστήρια .....	56
5.3. Πειραματική διαδικασία.....	57
5.3.1. Απομόνωση φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων .....	57
5.3.2. Χαρακτηρισμός φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων .....	60
5.3.3. Scale-up.....	63
5.3.4. Επιλογή πολυμερικής πρώτης ύλης.....	64
5.3.5. Ποιοτική ανάλυση & Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης .....	67
5.3.6. Προετοιμασία Masterbatch .....	71
5.3.7. Παραγωγή Compound .....	73
5.3.8. Επανεπεξεργασία & Έλεγχος σταθεροποίησης .....	74
Βιβλιογραφία .....	76
Κεφάλαιο 6: Χαρακτηρισμός φυσικών αντιοξειδωτικών .....	77
6.1. Χαρακτηρισμός αρχικών εκχυλισμάτων.....	77
6.1.1. Αντιοξειδωτική δράση με DPPH .....	77
6.1.2. Περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά & φλαβονοειδή .....	79
6.2. Scale-up .....	81
6.2.1. Απόδοση μεθόδου .....	81
6.2.2. Χαρακτηρισμοί προϊόντος .....	81
Βιβλιογραφία .....	86
Κεφάλαιο 7: Αναλύσεις περί ενσωμάτωσης των φυσικών αντιοξειδωτικών στο πολυμερές.....	87

7.1.	Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης.....	87
7.2.	Επιλογή πολυμερικής πρώτης ύλης .....	99
7.3.	Ενσωμάτωση φυσικών αντιοξειδωτικών σε masterbatch.....	101
7.3.1.	Παραμετροποίηση.....	101
7.3.2.	Παραγωγή masterbatch.....	104
7.4.	Παραγωγή σταθεροποιημένου πολυπροπυλενίου (compound).....	106
	Βιβλιογραφία .....	108
	Κεφάλαιο 8: Έλεγχος επανεπεξεργασίας πριν και μετά την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών στο πολυμερές.....	109
8.1.	Έλεγχος & Επανεπεξεργασία σε μονοκόχλιο εκβολέα .....	109
	Βιβλιογραφία .....	121
	Κεφάλαιο 9: Συμπεράσματα.....	122
	Κεφάλαιο 10: Μελλοντική έρευνα .....	124
	Παράρτημα Α: Φυσικές διεργασίες & Χημικές αναλύσεις.....	125
A.1.	Ξήρανση.....	125
A.1.1.	Ξηραντήρας με ράφια .....	126
A.1.2.	Ξηραντήρας κενού.....	126
A.2.	Εκχύλιση .....	127
A.2.1.	Συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης.....	128
A.2.2.	Μη συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης .....	128
A.3.	Εξάτμιση .....	130
A.4.	Τεχνικές ποιοτικής ανάλυσης αντιοξειδωτικών ενώσεων .....	131
A.4.1.	Αντιοξειδωτική δράση με DPPH.....	131
A.4.2.	Φασματομετρία Υπεριώδους – Ορατού (UV-Vis).....	133
	Βιβλιογραφία .....	136
	Παράρτημα Β: Τεχνικές ανάλυσης & χαρακτηρισμού πολυμερών .....	137
B.1.	Ρυθμός ροής τήγματος (MFR).....	137
B.2.	Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	138
B.3.	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) .....	139
B.4.	Φασματομετρία Υπέρυθρου με την Τεχνική Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (ATR- FTIR).....	142
	Βιβλιογραφία .....	144

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά εμπορικών τύπων πολυπροπυλενίου .....	8
Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά βιομηχανικών διεργασιών παραγωγής πολυπροπυλενίου .....	11
Πίνακας 3. Βαθμός συμβατότητας μεταξύ των βασικών τύπων πολυμερικών υλικών απορριμμάτων .....	20
Πίνακας 4. Σύσταση καβουρδισμένου καφέ (μέτριες συνθήκες καβουρδίσματος).....	42
Πίνακας 5. Οι βασικές κατηγορίες πολυφαινολικών ενώσεων και τα επιμέρους δομικά τους χαρακτηριστικά .....	46
Πίνακας 6. Επιμέρους παράμετροι παραγωγικής διαδικασίας των τελικών δειγμάτων φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ.....	60
Πίνακας 7. Ενδεικνύομενος τρόπος πλήρωσης του microplate για τη μέθοδο DPPH ...	61
Πίνακας 8. Οι επιμέρους παράμετροι ανά δοκιμή (test).....	72
Πίνακας 9. Χαρακτηρισμός αντιοξειδωτικής δράσης με DPPH: δείκτης IC50.....	77
Πίνακας 10. Δείκτες TPC & TFC για τα εξεταζόμενα δείγματα.....	80
Πίνακας 11. Απόδοση παραγωγής φυσικών αντιοξειδωτικών σε scale-up .....	81
Πίνακας 12. Δείκτης IC50 για τα φυσικά αντιοξειδωτικά DKO15•16 (scale-up).....	82
Πίνακας 13. Θερμικές ιδιότητες φυσικών αντιοξειδωτικών από τη μέθοδο TGA.....	85
Πίνακας 14. Χαρακτηριστικές κορυφές καθαρού πολυπροπυλενίου και πειραματικές κορυφές ομοπολυμερούς πολυπροπυλενίου (HPP).....	87
Πίνακας 15. Χαρακτηριστικές κορυφές καθαρού πολυπροπυλενίου και πειραματικές κορυφές scrap πολυπροπυλενίου.....	89
Πίνακας 16. Χαρακτηριστικές κορυφές μίγματος πολυπροπυλενίου με γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας.....	90
Πίνακας 17. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα DSC για το παρθένο HPP.....	92
Πίνακας 18. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα DSC για το υπολειμματικό Scrap PP.....	93
Πίνακας 19. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα DSC για το ανακυκλωμένο PCR ανά τύπο πολυμερούς.....	96
Πίνακας 20. Θερμικές ιδιότητες HPP, Scrap PP και PCR PP από τη μέθοδο TGA .....	97
Πίνακας 21. Ρυθμός ροής τήγματος (MFR) για τα τρία εξεταζόμενα υλικά .....	98
Πίνακας 22. MFR για τα Scrap και PCR PP μετά από επανεπεξεργασία συνολικά πέντε κύκλων εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.....	99
Πίνακας 23. Δοκιμαστική λειτουργία δικόχλιου εκβολέα για τα υλικά HPP και PCR..	101

Πίνακας 24. Λειτουργικά χαρακτηριστικά δοκιμαστικής εκβολής του PCR PP στους 200°C και 50rpm στον δικόχλιο εκβολέα .....	102
Πίνακας 25. Λειτουργικά χαρακτηριστικά διεργασίας ανάμιξης των φυσικών αντιοξειδωτικών με το PCR PP προς παραγωγή του masterbatch.....	104
Πίνακας 26. Απώλειες (%) σε πρώτη ύλη και φυσικά αντιοξειδωτικά κατά την διεργασία παραγωγής του masterbatch .....	105
Πίνακας 27. Λειτουργικά χαρακτηριστικά διεργασίας ανάμιξης προς παραγωγή του compound.....	106
Πίνακας 28. Απώλειες (%) σε πρώτη ύλη κατά την διεργασία παραγωγής του compound .....	107
Πίνακας 29. Απώλειες (%) compound κατά την επανεπεξεργασία στον μονοκόχλιο εκβολέα.....	109
Πίνακας 30. MFR μετά από κάθε κύκλο εκβολής για τα υλικά Batch N°1 & N°2 .....	110
Πίνακας 31. Θερμικές ιδιότητες PCR PP από τη μέθοδο TGA για καθέναν από τους πέντε κύκλους εκβολής στον μονοκόχλιο εκβολέα, πριν και μετά την προσθήκη των φυσικών αντιοξειδωτικών .....	114
Πίνακας 32. Δείκτες OOT και OIT του PCR PP πριν (PCR0) και μετά (PCR_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών για εκάστοτε κύκλο εκβολής.....	119



Σχήμα 1. Βασικές διεργασίες παραγωγής μονομερών πολυπροπυλενίου .....	9
Σχήμα 2. Μηχανισμός πολυμερισμού προπυλενίου προς πολυπροπυλένιο (PP) .....	10
Σχήμα 3. Δημιουργία ελευθέρων ριζών (α) με αυτοκαταλυόμενη οξείδωση υπό την επίδραση ακτινοβολίας, (β) μέσω β-σχάσης της πολυμερικής αλυσίδας (β-scission) (γ) αυτοοξείδωση υπό την επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου .....	13
Σχήμα 4. Δράση των αντιοξειδωτικών στον κύκλο οξείδωσης .....	30
Σχήμα 5. Διάγραμμα ροής επεξεργασίας καφέ μετά την συγκομιδή έως τελικής απόρριψης.....	44
Σχήμα 6. Διάγραμμα ροής πειραματικής μεθόδου παραλαβής των φυσικών αντιοξειδωτικών ως στερεό προϊόν από υπολείμματα καφέ (SCR) .....	54
Σχήμα 7. Τυπικό γράφημα Δυναμικής Μεθόδου για το HDPE.....	70
Σχήμα 8. Φάσμα ATR-FTIR των φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων (DKO15•16) ....	83
Σχήμα 9. Διάγραμμα TGA των καθαρών φυσικών αντιοξειδωτικών (DKO15•16).....	84
Σχήμα 10. Διάγραμμα DTG των καθαρών φυσικών αντιοξειδωτικών (DKO15•16) .....	84
Σχήμα 11. Φάσμα ATR-FTIR του παρθένου HPP .....	88
Σχήμα 12. Φάσμα ATR-FTIR του Scrap PP.....	88
Σχήμα 13. Φάσμα ATR-FTIR του ανακυκλωμένου PCR PP.....	90
Σχήμα 14. Συγκριτικό φάσμα ATR-FTIR των HPP και PCR PP .....	91
Σχήμα 15. Συγκεντρωτικό γράφημα όλων των επαναλήψεων του DSC του παρθένου ομοπολυμερούς πολυπροπυλενίου (HPP) .....	91
Σχήμα 16. Γράφημα DSC για το υπολειμματικό πολυπροπυλένιο (Scrap PP) .....	93
Σχήμα 17. Γράφημα DSC για το ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο (PCR PP).....	94
Σχήμα 18. Γραφική απεικόνιση μεταβολής του MFR συναρτήσει των κύκλων εκβολής για τα Scrap και PCR PP στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες εκβολής .....	100
Σχήμα 19. Διακύμανση της Ροπής [Nm] της δοκιμαστικής διεργασίας εκβολής του PCR PP στον δικόχλιο εκβολέα σε 200 °C και 50 rpm συναρτήσει του Χρόνου [sec] .....	103
Σχήμα 20. Διακύμανση της Πίεσης [bar] της δοκιμαστικής διεργασίας εκβολής του PCR PP στον δικόχλιο εκβολέα σε 200 °C και 50 rpm συναρτήσει του Χρόνου [sec] .....	103
Σχήμα 21. Διακύμανση της Ροπής [Nm] της διεργασίας παραγωγής του masterbatch στον δικόχλιο εκβολέα σε 200 °C και 50 rpm συναρτήσει του Χρόνου [sec] .....	104
Σχήμα 22. Διακύμανση της Πίεσης [bar] της διεργασίας παραγωγής του masterbatch στον δικόχλιο εκβολέα σε 200 °C και 50 rpm συναρτήσει του Χρόνου [sec] .....	104

Σχήμα 23. Διακύμανση της Ροπής [Nm] της διεργασίας παραγωγής του compound συναρτήσει του Χρόνου [sec].....	106
Σχήμα 24. Διακύμανση της Πίεσης [bar] της διεργασίας παραγωγής του compound συναρτήσει του Χρόνου [sec].....	106
Σχήμα 25. Γραφική απεικόνιση μεταβολής του MFR συναρτήσει των κύκλων εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα για το PCR PP πριν και μετά την σταθεροποίηση .....	111
Σχήμα 26. Συγκεντρωτικό φάσμα ATR-FTIR για το PCR PP πριν την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών για κάθε κύκλο εκβολής στον μονοκόχλιο εκβολέα .....	112
Σχήμα 27. Συγκεντρωτικό φάσμα ATR-FTIR για το PCR PP μετά την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών για κάθε κύκλο εκβολής στον μονοκόχλιο εκβολέα.....	112
Σχήμα 28. Συγκεντρωτικό διάγραμμα TGA για το PCR PP πριν (PCR0) και μετά (PCR_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών για κάθε κύκλο εκβολής στον μονοκόχλιο εκβολέα .....	113
Σχήμα 29. Συγκεντρωτικό διάγραμμα DTG για το PCR PP πριν (PCR0) και μετά (PCR_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών για κάθε κύκλο εκβολής στον μονοκόχλιο εκβολέα .....	114
Σχήμα 30. Διακύμανση $Td_{5\%}$ για το PCR πριν (PCR0) και μετά (PCR_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών συναρτήσει των κύκλων εκβολής.....	115
Σχήμα 31. Διακύμανση $Td_{max}$ για το PCR πριν (PCR0) και μετά (PCR_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών συναρτήσει των κύκλων εκβολής .....	115
Σχήμα 32. Διακύμανση %Residue για το PCR πριν (PCR0) και μετά (PCR_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών συναρτήσει των κύκλων εκβολής .....	116
Σχήμα 33. Δείκτης OOT για το μη σταθεροποιημένο PCR (PCR0) για κάθε έναν από τους κύκλους εκβολής στους 190°C .....	117
Σχήμα 34. Δείκτης OOT για το σταθεροποιημένο PCR (PCR_B1) για κάθε έναν από τους κύκλους εκβολής στους 190°C .....	117
Σχήμα 35. Δείκτης OIT για το μη σταθεροποιημένο PCR (PCR0) για κάθε έναν από τους κύκλους εκβολής στους 190°C .....	118
Σχήμα 36. Δείκτης OIT για το σταθεροποιημένο PCR (PCR_B1) για κάθε έναν από τους κύκλους εκβολής στους 190°C .....	118
Σχήμα 37. Μεταβολή του δείκτη OOT ανά κύκλο εκβολής για το του PCR PP πριν (PCR0) και μετά (PCR_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών .....	119
Σχήμα 38. Μεταβολή του δείκτη OIT ανά κύκλο εκβολής για το του PCR PP πριν (PCR0) και μετά (PCR_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών .....	120
Σχήμα 39. Τυπικό γράφημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC .....	141

Εικόνα 1. Συντακτικός τύπος για το β-καροτένιο .....	1
Εικόνα 2. Γενικός συντακτικός τύπος πολυπροπυλενίου (PP) .....	2
Εικόνα 3. Εμπορικοί κλάδοι αξιοποίησης πολυπροπυλενίου και το μερίδιο καθενός στην παγκόσμια αγορά για το έτος 2020 .....	3
Εικόνα 4. Το μερίδιο του πολυπροπυλενίου στην παγκόσμια αγορά ανά διεργασία μόρφωσης για το έτος 2020 .....	4
Εικόνα 5. Δομές στερεοκανονικότητας πολυμερών.....	5
Εικόνα 6. Δομή ενός stereoblock πολυπροπυλενίου.....	6
Εικόνα 7. Ταξινόμηση ανθράκων στο μόριο του μονομερούς πολυπροπυλενίου.....	12
Εικόνα 8. Κωδικοί ανακύκλωσης πλαστικών ανά τύπο πολυμερούς.....	16
Εικόνα 9. Το μερίδιο των PCR προϊόντων ανά τύπο πολυμερούς στην παγκόσμια αγορά για το έτος 2019.....	17
Εικόνα 10. Βιομηχανική σειρά διεργασιών τυπικής μηχανικής ανακύκλωσης.....	19
Εικόνα 11. Βιομηχανική διεργασία ενσωμάτωσης προσθέτων στα πολυμερή.....	27
Εικόνα 12. Πρόσθετο της εταιρίας Polyrocks Chemical με πολυχρηστική δράση.....	28
Εικόνα 13. Δράση πρωτογενών αντιοξειδωτικών.....	29
Εικόνα 14. Χαρακτηριστικό κιτρίνισμα υλικού πλαστικού ηλεκτρολογίου μετά από ορισμένο χρόνο ζωής.....	30
Εικόνα 15. Μετανάστευση μεταλλικών ενώσεων μέσα στα φυσικά οικοσυστήματα και πρόσληψη από τον άνθρωπο .....	34
Εικόνα 16. Πηγές φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων.....	36
Εικόνα 17. Καφεόδεντρο, το δέντρο του καφέ.....	40
Εικόνα 18. Ο καρπός του καφεόδεντρου και (δεξιά) ο σπόρος του σε «ωμή» μορφή ..	41
Εικόνα 19. Συντακτικός τύπος και τρόπος αρίθμησης ανθράκων των φλαβονοειδών	47
Εικόνα 20. Χημικές ενώσεις κατηγοριοποίησης φλαβονοειδών .....	48
Εικόνα 21. Γενικός συντακτικός τύπος παραγώγων κινναμικών (αριστερά) και βενζοϊκών (δεξιά) οξέων.....	49
Εικόνα 22. Μελανοϊδίνες καφέ: N <sup>ε</sup> -(φρουκτοζυλ)λυσίνη (FL), N <sup>ε</sup> -(καρβοξυμεθυλ)λυσίνη (CML) και N <sup>ε</sup> -(καρβοξυαιθυλ)λυσίνη (CEL)[14] .....	50
Εικόνα 23. Διαθέσιμη πρώτη ύλη: (α) Παρθένο HPP, (β) Scrap PP και (γ) PCR PP.....	56
Εικόνα 24. Συμβατική εκχύλιση υπό ανάδευση εντός ελαιόλουτρου .....	58
Εικόνα 25. Μη-συμβατική εκχύλιση σε λουτρό υπερήχων.....	59

Εικόνα 26. Συμβατική εκχύλιση σε θερμαντικό μανδύα (αριστερά) και εξάτμιση σε περιστροφικό εξατμιστήρα (δεξιά).....	64
Εικόνα 27. Συσκευή μέτρησης ρυθμού ροής τήγματος του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών.....	65
Εικόνα 28. Μονοκόχλιος εκβολέας του Εργαστηρίου Τεχνολογίας πολυμερών .....	66
Εικόνα 29. Θερμοκρασιακό προφίλ εξέτασης δειγμάτων με TGA .....	67
Εικόνα 30. Θερμοκρασιακό προφίλ εξέτασης δειγμάτων με DSC .....	68
Εικόνα 31. Όργανα DSC (αριστερά) και TGA (δεξιά) του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών.....	68
Εικόνα 32. Όργανο ATR-FTIR του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών .....	69
Εικόνα 33. Δικόχλιος εκβολέας του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών .....	72
Εικόνα 34. Κοκκομετρία φυσικών αντιοξειδωτικών πριν και μετά την επεξεργασία ....	73
Εικόνα 35. Μορφολογία και φυσική κατάσταση προϊόντος επανεπεξεργασίας στον μονοκόχλιο εκβολέα για το Batch N°1 .....	75
Εικόνα 36. Τελική μορφή σε πέλετς του παραγόμενου masterbatch .....	105
Εικόνα 37. Τυπικός ξηραντήρας με ράφια (αριστερά) και ξηραντήρας κενού (δεξιά) .....	126
Εικόνα 38. Διάταξη συσκευής εκχύλισης υπερήχων (Ultrasonic bath) .....	129
Εικόνα 39. Τυπική διάταξη περιστροφικού εξατμιστήρα συνδεδεμένη με αντλία πίεσης/κενού.....	130
Εικόνα 40. Η ελεύθερη ρίζα του DPPH• και η ανηγμένη του μορφή DPPH .....	131
Εικόνα 41. Αποχρωματισμός διαλύματος DPPH• με την προσθήκη αντιοξειδωτικών ενώσεων.....	131
Εικόνα 42. Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις από μοριακά τροχιακά (σ, π) ή μη δεσμικά (n) τροχιακά χαμηλής ενέργειας σε αντιδεσμικά (σ*, π*) υψηλότερης ενέργειας.....	133
Εικόνα 43. Φασματόμετρο UV-Vis απλής δέσμης .....	135
Εικόνα 44. Φασματόμετρο UV-Vis διπλής δέσμης .....	135
Εικόνα 45. Απεικόνιση συστήματος ενός οργάνου DSC.....	140

Η αξιοποίηση φυσικών αντιοξειδωτικών ως συστήματα σταθεροποίησης των πολυμερικών υλικών είναι μια καινοτόμα και πολλά υποσχόμενη, ανερχόμενη τάση. Η τάση αυτή είναι άμεσα συνδεδεμένη με την επιτακτική ανάγκη για ανάπτυξη «πράσινων» τεχνολογιών και οικολογικών προϊόντων, που δεν θα βλάπτουν πλέον τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Τα φυσικά αντιοξειδωτικά συμβάλλουν προς αυτή την κατεύθυνση, με μείωση του φαινομένου της μετανάστευσης προσθέτων και κυρίως, των επακόλουθων αρνητικών του επιπτώσεων.

Σε δεύτερο επίπεδο, στην περίπτωση που για την παραγωγή των φυσικών αντιοξειδωτικών επιλέγονται υπολειμματικές, φυτικές πρώτες ύλες, όπως πχ. τα υπολείμματα της παραγωγής καφέ (spent coffee residue ή SCR), τότε εξυπηρετούνται ταυτόχρονα, οι αρχές της κυκλικής οικονομίας και αναπτύσσονται νέες μέθοδοι επαναχρησιμοποίησης των υλικών (upcycling). Υπό αυτό το πρίσμα, μέχρι και σήμερα έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες γύρω από την απομόνωση φυσικών αντιοξειδωτικών από φυτικές πρώτες ύλες, λίγες όμως γύρω από την απομόνωση φυσικών αντιοξειδωτικών από αντίστοιχες **υπολειμματικές** πηγές. Στην τελευταία κατηγορία ανήκει η παρούσα ερευνητική εργασία, στο πλαίσιο της οποίας έλαβε χώρα η απομόνωση και παραλαβή φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολειμματική ύλη **καφέ**.

Τα εν λόγω φυσικά αντιοξειδωτικά, μετά την απομόνωσή τους από τα υπολείμματα καφέ, υποβλήθηκαν σε μεθόδους ποιοτικής ανάλυσης και αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητά τους για αποτελεσματική σταθεροποίηση έναντι της θερμικής και οξειδωτικής καταπόνησης ενός ανακυκλωμένου υλικού (Post-Consumer recycled ή PCR) πολυπροπυλενίου, κατά την επανεπεξεργασία του με διαδοχικούς κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. Οι πέντε κύκλοι εκβολής επιλέχθηκαν σε μια προσπάθεια προσομοίωσης μιας βιομηχανικής κλίμακας επεξεργασίας ενός **παλαιού** υλικού. Ο έλεγχος ως προς την επιτυχή ή μη, σταθεροποίησή του μέσω **ανάτηξης-ανασταθεροποίησης** τέλος, έγινε με μια σειρά μεθόδων ανάλυσης και ποιοτικού χαρακτηρισμού (MFR, TGA, DSC και ATR-FTIR).

Ειδικότερα, κατά το πρώτο στάδιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, βρέθηκε ότι η πιο κατάλληλη διεργασία απομόνωσης και παραλαβής των φυσικών αντιοξειδωτικών από τα υπολείμματα του καφέ, ήταν η συμβατική εκχύλιση υπό ανάδευση και θέρμανση στους 60-70°C, με διαλύτη αιθανόλη:νερό σε αναλογία (70:30) για χρόνο εκχύλισης 90min. Κατά το δεύτερο στάδιο, παρασκευάστηκε masterbatch των φυσικών αντιοξειδωτικών σε δικόχλιο εκβολέα (200°C, 50rpm) με συγκέντρωση 4.0%. Σε τρίτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε αραίωση του masterbatch στον δικόχλιο εκβολέα (200°C, 70rpm) με ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο, έως τελική συγκέντρωση σε αντιοξειδωτικά 1.0% και ακολούθησαν πέντε κύκλοι εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα (190°C, 50rpm). Η επίδραση των προσθέτων στη σταθεροποίηση του πολυπροπυλενίου μελετήθηκε μέσω προσδιορισμού του ρυθμού ροής τήγματος MFR(190°C, 2.16kg) και των δεικτών οξειδωτικής σταθερότητας (Oxidative Onset Temperature ή OOT και Oxidative Induction Time ή OIT) στο τέλος κάθε κύκλου εκβολής.

Με βάση τα αποτελέσματα, μέχρι και το τέλος του πέμπτου κύκλου εκβολής, ο δείκτης MFR για το εξεταζόμενο υλικό δεν μεταβλήθηκε όσο είχε μεταβληθεί για το μη-σταθεροποιημένο υλικό, αλλά εμφάνισε σταθεροποίηση γύρω από την τιμή 12.0 g/10min. Επίσης, οι δείκτες OOT και OIT, αυξήθηκαν για το σταθεροποιημένο υλικό, κατά 9.0 °C και 3.5 min αντίστοιχα, συγκριτικά με τις τιμές των ανάλογων μεγεθών για το μη-σταθεροποιημένο. Έτσι, πράγματι τα αποτελέσματα των μεθόδων αξιολόγησης, επιβεβαίωσαν την ικανοποιητική προστασία, αλλά και σταθεροποίηση έναντι της θερμομηχανικής και οξειδωτικής καταπόνησης του εξεταζόμενου PCR πολυπροπυλενίου, κατά την επανεπεξεργασία.

**Λέξεις κλειδιά:** Φυσικά αντιοξειδωτικά, φαινόμενο μετανάστευσης προσθέτων, πράσινες τεχνολογίες, κυκλική οικονομία, υπολειμματική ύλη καφέ, ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο, επανεπεξεργασία, ανάτηξη-ανασταθεροποίηση, θερμομηχανική καταπόνηση, ρυθμός ροής τήγματος (MFR), δείκτες οξειδωτικής σταθερότητας (OOT και OIT)

The use of natural antioxidants as stabilizers for polymers is an innovative and much promising, rising, new trend. This trend is associated with the urgent need for “greener” technologies and ecological commodities, that no longer cause harm to humans or the environment. The natural antioxidants contribute to this end purpose by reducing the additives’ migration, as well as its negative effects.

On a second note, in case the natural antioxidants are derived by residual natural sources, such as spent coffee residues, they also serve the principles of circular economy and endorse new ways of re-using old, waste products (upcycling). In this context, there are a numerous current research papers, which examine the isolation of natural antioxidants from natural sources, but only few of them explore the isolation of natural antioxidants from **residual** natural sources. One of the later, is this forthcoming dissertation.

The natural antioxidants isolated from coffee residues were subjected to qualitative methods of analysis and were assessed relatively to their ability to effectively stabilize a post-consumer recycled (PCR) polypropylene, against thermal distress and oxidation, during reprocessing with multiple cycles of extrusion in a single-screw extruder. Specifically, five cycles of extrusion were chosen, in an attempt to simulate the industrial scale of the processing of an old material. The evaluation as to whether the stabilization via refusion-restabilization was successful or not, was achieved by a series of analyzes and quality characterization methods (MFR, TGA, DSC and ATR-FTIR).

In particular, in the first stage of this thesis, it was found that the most appropriate process for isolating and receiving the natural antioxidants from spent coffee residues was a conventional method of extraction, under stirring and heating at 60-70°C, with an ethanol:water (70:30) solvent, for 90min of extraction time. In the second stage, a masterbatch of 4.0% concentration of natural antioxidants was prepared in a twin-screw extruder (200°C, 50rpm). In the third stage, the masterbatch was diluted with the recycled polypropylene in a twin-screw extruder (200°C, 70rpm) to a final concentration of 1.0% in antioxidants and then, processed with five cycles of extrusion in a single-screw extruder (190°C, 50rpm). The stabilization effect of the additives for the polypropylene was examined by determining the melt flow rate MFR(190°C, 2.16kg) and the oxidative stability indices (Oxidative Onset Temperature or OOT and Oxidative Induction Time or OIT) at the end of each extrusion cycle.

According to the results, by the end of the fifth extrusion cycle, the MFR index of the examined material had not changed as much as that of the non-stabilized material, but it was stabilized around 12.0 g/10min, respectively. Moreover, the OOT and OIT had increased by 9.0°C and 3.5 min respectively, compared to the ones of the corresponding specimens of the non-stabilized material. Thus, the results of the assessment methods confirmed the successful protection and

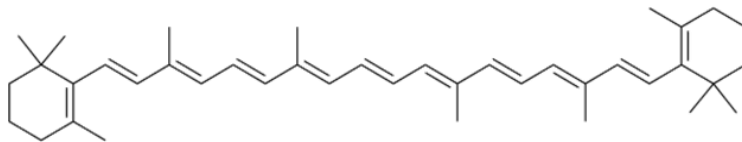
stabilization against thermomechanical and oxidative distress of the tested PCR polypropylene during the reprocessing.

**Key words:** natural antioxidants, migration of additives, green technologies, circular economy, spent coffee residue, post-consumer recycled (PCR) polypropylene, reprocessing, refusion-restabilization, thermomechanical distress, melt flow rate (MFR), oxidative index (OOT and OIT)



### 1.1. Πολυολεφίνες

Με την ορολογία «**πολυολεφίνες**» χαρακτηρίζονται οι πολυμερικές ενώσεις στις οποίες η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα είναι ένα αλκένιο ( $C_nH_{2n}$ ) ή όπως αποκαλείται συχνά, μια «ολεφίνη». Τα αλκένια ή ολεφίνες είναι η γνωστή κατηγορία υδρογονανθράκων (HC) που περιλαμβάνουν τουλάχιστον έναν διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα (C=C) στο μόριό τους. Πρόκειται για ενώσεις που αφθονούν στην φύση, ενώ συνιστούν απαραίτητη προϋπόθεση για την διασφάλιση της ζωής και της αειφορίας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το β-καροτένιο (Εικόνα 1), καθώς συμβάλλει στη προστασία τόσο των φυτικών ιστών, όσο και του ανθρώπινου οργανισμού, από τη δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) [1].



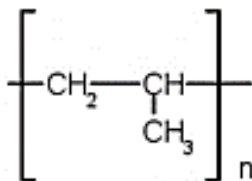
Εικόνα 1. Συντακτικός τύπος για το β-καροτένιο

Σήμερα, οι πολυολεφίνες βρίσκονται στο επίκεντρο της εμπορικής δραστηριότητας των πλαστικών υλικών, παγκοσμίως. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην εύκολη και σχετικά οικονομική παραγωγή τους σε βιομηχανική κλίμακα, σε συνδυασμό με τις καλές μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες που παρουσιάζουν και οι οποίες τις καθιστούν κατάλληλες για πληθώρα εφαρμογών. Συγκεκριμένα, πρόκειται για ελαφριά, αλλά ταυτόχρονα σκληρά και άκαμπτα υλικά, άοσμα και μη πορώδη. Έτσι, σπάνια απορροφούν υγρασία, γεγονός που σε συνδυασμό με την θερμική τους σταθερότητα -τόσο σε υψηλές, όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες- τις τοποθετεί πρώτες στην παραγωγή, όχι μόνο «παρθένων» πολυμερικών προϊόντων, αλλά και ανακυκλωμένων, κατάλληλων προς επανεπεξεργασία ή/και απευθείας μετάβαση σε έναν νέο κύκλο ζωής. Τα παραπάνω είναι μερικά μόνο από τα χαρακτηριστικά που αναδεικνύουν τις πολυολεφίνες ως εύχρηστα δομικά υλικά καταναλωτικών, αλλά και βιομηχανικών προϊόντων. Ενδεικτικά, οι κυριότεροι τομείς αξιοποίησής τους σήμερα είναι: η αυτοκινητοβιομηχανία, ο τομέας συσκευασίας ποτών και τροφίμων, καθώς και ο κλάδος της υγείας και φαρμακευτικής, ενώ όλο και αυξανόμενη είναι η χρήση των πολυολεφινών στον χώρο της μόδας, στην παραγωγή αθλητικών ειδών και στη βιομηχανία παιχνιδιών. Οι πιο γνωστές και δημοφιλείς πολυολεφίνες του σύγχρονου χρηματοοικονομικού πλαισίου είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP) και το πολυστυρένιο (PS) [2].

## 1.2. Πολυπροπυλένιο

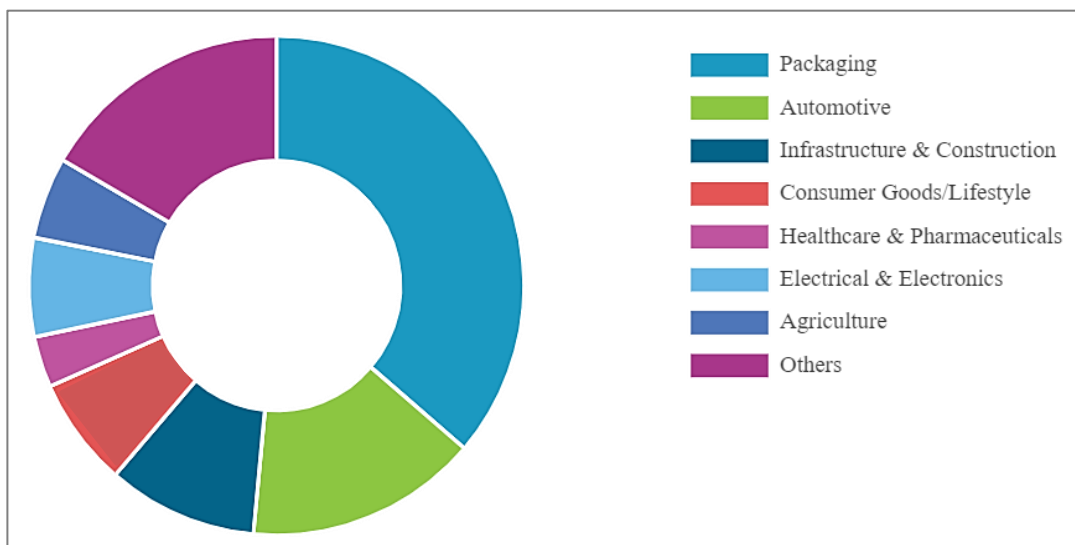
### 1.2.1. Γενικά Στοιχεία

Το **πολυπροπυλένιο (PP)** (Εικόνα 2) είναι η πολυολεφίνη, η οποία συγκροτείται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες προπυλενίου ( $C_3H_6$ ). Όπως προαναφέρθηκε, βρίσκεται μεταξύ των πολυολεφινών με την μεγαλύτερη εμπορική αξία και την ευρύτερη βιομηχανική αξιοποίηση σε παγκόσμια κλίμακα.



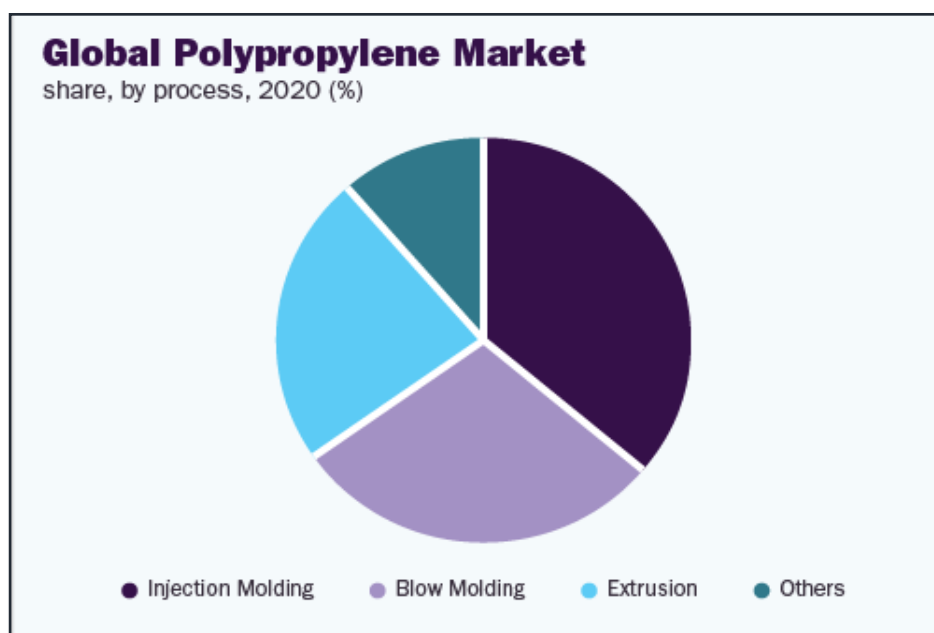
Εικόνα 2. Γενικός συντακτικός τύπος πολυπροπυλενίου (PP)

Αναλυτικότερα, σύμφωνα με πρόσφατες στατιστικές μελέτες [3], η **συσσκευασία** είναι ο κλάδος που δεσμεύει το υψηλότερο ποσοστό παραγωγής πολυπροπυλενίου. Τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά, όπως η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, η παρεμπόδιση της υγρασίας, η χημική σταθερότητα, η διαφάνεια και η ηλεκτρικά μη-αγώγιμη φύση του, κρίνονται ως ιδανικά για την συσκευασία/ συντήρηση/ αποθήκευση, τόσο διαφόρων ποτών-τροφίμων, όσο και φαρμάκων, καλλυντικών προϊόντων, χειρουργικών εργαλείων και ηλεκτρικών-ηλεκτρονικών ειδών. Επιπλέον, σταδιακά αυξανόμενη εμφανίζεται η αξιοποίησή του στο τομέα της **αυτοκινητοβιομηχανίας**. Η αύξηση έγκειται στο γεγονός ότι το πολυπροπυλένιο συνιστά ένα οικονομικό και μαζικά διαθέσιμο υλικό-υποκατάστατο πλαστικών με αρκετά υψηλότερο κόστος, αλλά παραπλήσια ποιοτικά χαρακτηριστικά. Έτσι, όσον αφορά την κατασκευή επιμέρους τμημάτων και εξαρτημάτων των αυτοκινήτων και λοιπών οχημάτων, η ελαφριά και ευμετάβλητη φυσική κατάστασή του, σε συνδυασμό με τις άριστες θερμικές του ιδιότητες, εξασφαλίζουν ταχύτητα και ευκολία κατά τις διεργασίες επεξεργασίας και μορφοποίησης, αποτελεσματικότερη στεγανοποίηση -όπου κρίνεται απαραίτητη- αλλά και τις βέλτιστες οπτικές και μηχανικές ιδιότητες. Τα παραπάνω, συνοψίζονται στο γράφημα της Εικόνας 3, όπου παρουσιάζονται ακόμα, όλοι οι επιπλέον επιμέρους κλάδοι αξιοποίησης του πολυπροπυλενίου, καθώς και το μερίδιο καθενός στην παγκόσμια αγορά για το έτος 2020 [3].



**Εικόνα 3. Εμπορικοί κλάδοι αξιοποίησης πολυπροπυλενίου και το μερίδιο καθενός στην παγκόσμια αγορά για το έτος 2020**

Επιπλέον, στην Εικόνα 4 παρουσιάζονται τα στατιστικά δεδομένα που αφορούν το μερίδιο διαφόρων τύπων πολυπροπυλενίου στην παγκόσμια αγορά για το έτος 2020, σύμφωνα με την τεχνική μόρφωσης για την οποία αυτό προορίζεται και στην οποία υποβάλλεται κατά τη παραγωγή των τελικών προϊόντων. Όπως φαίνεται, η μεγαλύτερη μερίδα της αγοράς ανήκει στο πολυπροπυλένιο που προορίζεται για διεργασίες μόρφωσης με έγχυση (injection molding grade PP) και συνεπώς για την παραγωγή της πλειοψηφίας των προϊόντων που προαναφέρθηκαν. Εδώ, αξίζει να σημειωθεί ότι η συνεχής ανάπτυξη νέων, καινοτόμων μεθόδων έγχυσης, πχ. η συνδυαστική έγχυση πολλαπλών συστατικών (multiple-component injection) και η μικρο-έγχυση (microinjection), επιφέρει όλο και αυξανόμενη χρήση της εν λόγω τεχνικής για ένα όλο και μεγαλύτερο εύρος εμπορικών αγαθών. Με μικρή στατιστική απόκλιση, η αμέσως μεγαλύτερη μερίδα αφορά το πολυπροπυλένιο που προορίζεται για τις διεργασίες μόρφωσης με εμφύσηση (blow molding grade PP) και κατά αναλογία, για τη παραγωγή δοχείων/κουτιών αποθήκευσης, μεταφοράς και διάθεσης προϊόντων, όπως για μπουκάλια νερού, πλαστικά τάπερ, κοντέινερς, καφάσια κα. Η τεχνική της εκβολής βρίσκεται τρίτη μεταξύ των άλλων και επιλέγεται κατά κύριο λόγο για την παραγωγή σωλήνων, φιλμ, ινών και καλωδίων προοριζόμενων για ηλεκτρικές εφαρμογές [3][4].

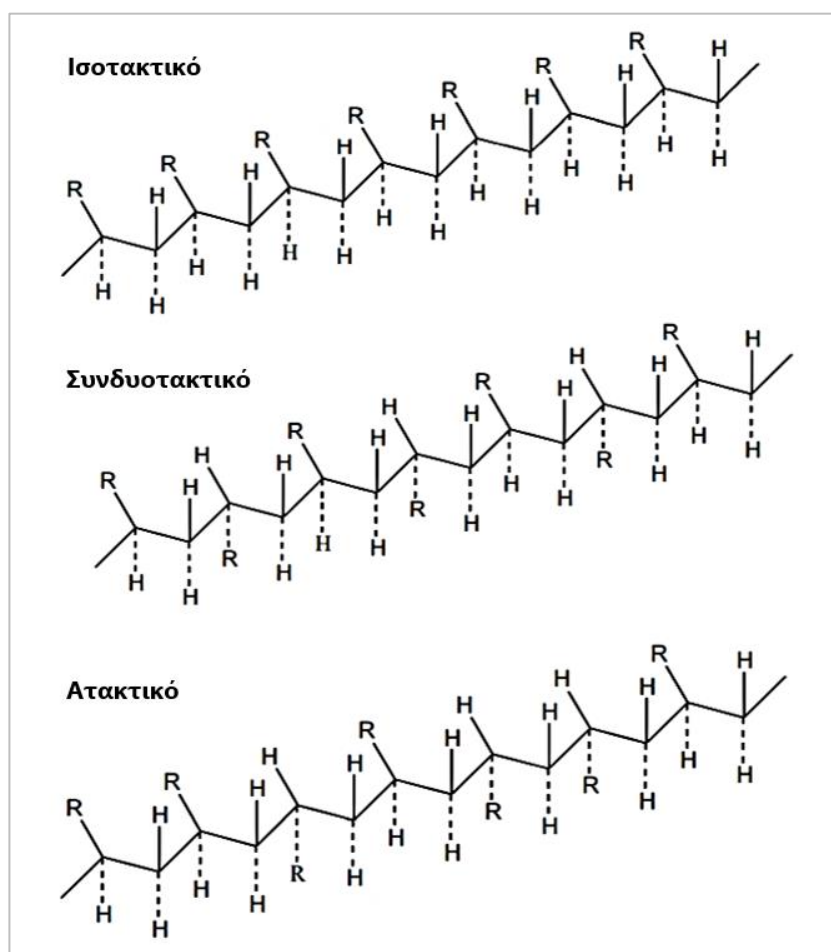


**Εικόνα 4. Το μερίδιο του πολυπροπυλενίου στην παγκόσμια αγορά ανά διεργασία μόρφωσης για το έτος 2020**

Τα τελευταία χρόνια, κυρίαρχοι προμηθευτές στο εμπόριο του πολυπροπυλενίου είναι οι χώρες της Ασίας και του Ειρηνικού, μεταξύ των οποίων πρωτοστατούν η Ινδία, η Κίνα και η Ιαπωνία. Τα έσοδά τους αριθμούν γύρω στο 47% των παγκόσμιων εσόδων παραγωγής και κατανάλωσης πολυπροπυλενίου και αφορούν ως επί το πλείστον, τους τομείς της συσκευασίας και της αυτοκινητοβιομηχανίας [4].

### 1.2.2. Χαρακτηριστικές ιδιότητες

Η εξέταση των ποιοτικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων ενός πολυμερούς γίνεται πάντα με γνώμονα την τακτικότητά του. Ο όρος «τακτικότητα» ή «στερεοκανονικότητα» εκφράζει την διάταξη ενός υποκαταστάτη ως προς το επίπεδο που ορίζει η μακρομοριακή αλυσίδα του πολυμερούς. Έτσι, μία μονο-υποκαταστημένη πολυολεφίνη, ανάλογα με το αν οι υποκαταστάτες της είναι στο ίδιο ημιεπίπεδο, αν εμφανίζονται εναλλάξ ή αν είναι τυχαία διευθετημένοι στο χώρο, χαρακτηρίζεται ως ισοτακτική, συνδυοτακτική ή ατακτική αντιστοίχως (Εικόνα 5). Η τακτικότητα εξαρτάται άμεσα από την βιομηχανική μέθοδο που επιλέγεται κατά τη παραγωγή ενός πολυμερούς. Αναφορικά με το πολυπροπυλένιο, γίνεται λόγος για τέσσερις επιμέρους τύπους: το ισοτακτικό, το συνδυοτακτικό, το ατακτικό και το συσταδικό πολυπροπυλένιο [5][6].



Εικόνα 5. Δομές στερεοκανονικότητας πολυμερών

### 1. Ισοτακτικό (isotactic ή iso-PP)

Ο δημοφιλέστερος τύπος πολυπροπυλενίου, με την μεγαλύτερη εμπορική σημασία είναι το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο, ένα γραμμικό, θερμοπλαστικό, ημικρυσταλλικό υλικό, με ιδιαίτερα ευνοϊκές φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Ενδεικτικά, πρόκειται για ένα σχετικά άκαμπτο πολυμερές, με υψηλό σημείο τήξης, χαμηλή πυκνότητα και καλή αντοχή στην κρούση. Όπως είναι φυσικό όμως, οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών, δηλαδή από την κρυσταλλικότητα του υλικού, ενώ επηρεάζονται εξίσου από παραμέτρους, όπως το μέγεθος της πολυμερικής αλυσίδας, την αρχιτεκτονική του μακρομορίου, αλλά και την ενσωμάτωση σε αυτό ή μη, τυχόν συμμονομερών, ακαθαρσιών ή άλλων προσμίξεων. Η κρυσταλλικότητα με τη σειρά της εξαρτάται από τις συνθήκες παραγωγής και ειδικά, από την διεργασία μορφοποίησης στην οποία υποβάλλεται το υλικό (πχ. εκβολή, έγχυση, θερμομόρφωση κα.) για παραγωγή ινών, φιλμ, πέλετς ή άλλων γεωμετρικών σχημάτων που μπορεί να είναι επιθυμητά στο τελικό προϊόν [5][6].

## 2. Συνδυοτακτικό (syndiotactic ή s-PP)

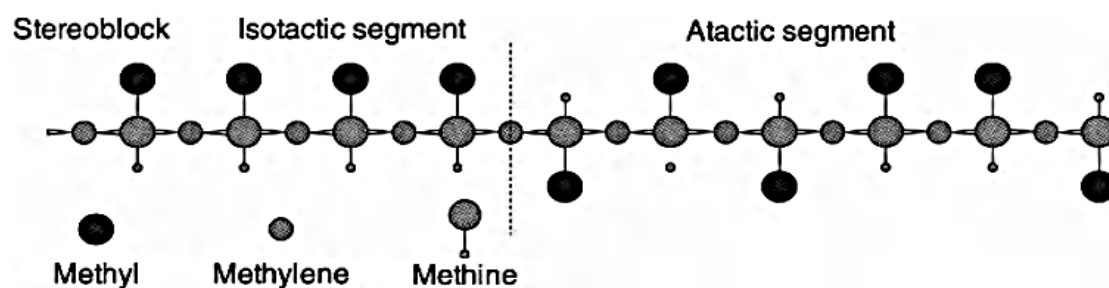
Αυτός ο τύπος πολυπροπυλενίου εμφανίζεται με πολύ μικρότερη εμπορική σημασία για τη σύγχρονη αγορά και η αξιοποίησή του περιορίζεται σε πιο εξειδικευμένα προϊόντα, όπως για μεμβράνες συσκευασίας με θερμική προστασία και για ηλεκτρικά είδη, όπως πχ. καλώδια ρεύματος. Όσον αφορά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά, το συνδυοτακτικό πολυπροπυλένιο εμφανίζει χαμηλότερο σημείο τήξης (~128°C) συγκριτικά με το ισοτακτικό και μικρότερο θερμοκρασιακό εύρος φυσικοχημικής σταθερότητας. Βέβαια, διακρίνεται από καλές οπτικές ιδιότητες, όπως υψηλή διαύγεια και διαφάνεια. Τα φιλμ συνδυοτακτικού πολυπροπυλενίου συγκεκριμένα, παρουσιάζουν επιπρόσθετα, μια ομοιόμορφη και λεία επιφάνεια, με μαλακή υφή και οπτική λάμψη-γυαλάδα [5][6].

## 3. Ατακτικό (atactic ή a-PP)

Στη πλειοψηφία των περιπτώσεων το ατακτικό πολυπροπυλένιο προκύπτει ως παραπροϊόν της παραγωγής του αντίστοιχου ισοτακτικού. Πρόκειται για ένα στερεοχημικά, άμορφο υλικό που εμφανίζει υποβαθμισμένες ιδιότητες και ως επί το πλείστο, μη επιθυμητά ποιοτικά χαρακτηριστικά. Συνήθως διακρίνεται από μαλακή έως και κολλώδη υφή, υψηλή διαύγεια και σχετικά καλή αντοχή στην κρούση. Τα χαρακτηριστικά αυτά το καθιστούν κατάλληλο για εναλλακτικές χρήσεις, όπως ως συγκολλητικό ή/και στεγανοποιητικό μέσο διαφόρων υλικών και συσκευασιών [5][6].

## 4. Συσταδικό (stereoblock PP)

Αυτή η κατηγορία πολυπροπυλενίου χαρακτηρίζεται τόσο από τμήματα ισοτακτικού τύπου, όσο και από ατακτικού, τα οποία εναλλάσσονται τυχαία κατά μήκος μιας πολυμερικής αλυσίδας (Εικόνα 6). Τα κύρια χαρακτηριστικά αυτού του είδους πολυπροπυλενίου είναι η μαλακή φυσική κατάσταση, δίχως κολλώδη υφή, η υψηλή αντοχή, η οπτική διαφάνεια και μία σχετικά χαμηλή θερμική σταθερότητα. Έτσι, η εφαρμογή του περιορίζεται σε μεμβράνες συσκευασίας-αποθήκευσης και εύκαμπτα πώματα [5][6].



Εικόνα 6. Δομή ενός stereoblock πολυπροπυλενίου

Όπως προαναφέρθηκε, γενικά το πολυπροπυλένιο εμφανίζεται συχνότερα στην αγορά με την ισοτακτική του μορφή, ως ένα καθαρό ομοπολυμερές (Homopolymer PP ή HPP). Ωστόσο, κάποιοι άλλοι σημαντικοί τύποι του πολυπροπυλενίου που αξιοποιούνται εμπορικά ανά περιπτώσεις είναι οι εξής:

#### **A. Τυχαίο συμπολυμερές (Random copolymer ή RCP)**

Πρόκειται για ένα συμπολυμερές προπυλενίου με αιθυλένιο, σε περιεκτικότητα μεταξύ 1-8%. Ακόμα και σε αυτό το χαμηλό ποσοστό, το αιθυλένιο επιφέρει σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Συγκεκριμένα, το εν λόγω πολυμερές εμφανίζει ελαφρά βελτιωμένες ιδιότητες κρούσης, μεγαλύτερη διαύγεια και μειωμένη θολότητα, χαμηλότερο σημείο τήξης και μεγαλύτερη ευκαμψία σε σχέση με το καθαρό πολυπροπυλένιο. Βιομηχανικά, η παραγωγή του μπορεί να πραγματοποιηθεί σε κοινό αντιδραστήρα με το ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο και συνδυαστικά, οι δύο αυτοί τύποι αντιπροσωπεύουν περισσότερο από το 80% της παγκόσμιας αγοράς πολυπροπυλενίου συνολικά [5][6].

#### **B. Συμπολυμερές υψηλής αντοχής σε κρούση /ετεροφασικό (Impact/Heterophasic copolymer ή ICP/HECO)**

Πρόκειται για μίγμα ομοπολυμερούς (HPP) με τυχαίο συμπολυμερές (RCP) πολυπροπυλενίου με περιεκτικότητα μεταξύ 5-25%. Στην προκειμένη περίπτωση, όσον αφορά το RCP, το αιθυλένιο εμφανίζεται με αυξημένη περιεκτικότητα, γύρω στο 45-65%. Συνεπώς, το τελικό προϊόν είναι αρκετά ελαστικό και χαρακτηρίζεται ως καουτσούκ (rubber phase). Ποιοτικά χαρακτηριστικά που το διακρίνουν είναι η ενισχυμένη αντοχή στην κρούση σε χαμηλές θερμοκρασίες, υψηλό σημείο τήξης (αντίστοιχο του καθαρού ομοπολυμερούς PP), αλλά χαμηλή θερμοκρασία σύντηξης (fusion temperature), λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε μη-κρυσταλλικά τμήματα στην πολυμερική αλυσίδα [5][6].

Παρακάτω, στον Πίνακα 1 παρατίθενται τα βασικότερα ποιοτικά χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες του πολυπροπυλενίου, αναλόγως του εμπορικού τύπου με τον οποίο είναι πιθανό να διατίθεται στην αγορά:

**Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά εμπορικών τύπων πολυπροπυλενίου [5-7]**

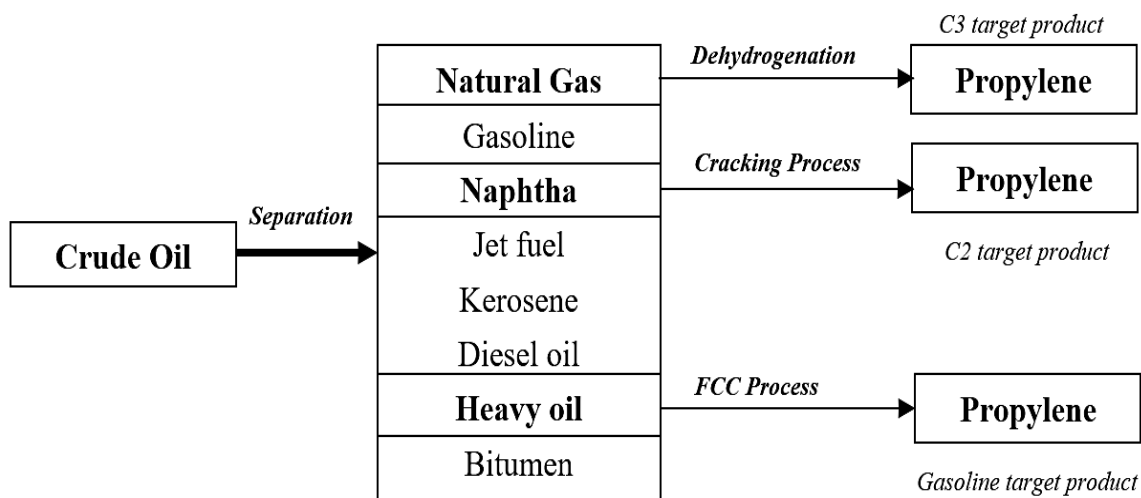
Ιδιότητα	HPP	RCP	ICP
Τυπικό συμμοномерές	x	Αιθυλένιο	RCP (Αιθυλένιο)
Περιεκτικότητα συμμοномерούς %	0	1-8	5-25
Πυκνότητα [g/cm <sup>3</sup> ]	0.90-0.91	0.90-0.91	0.90-0.91
Σημείο υαλώδους μετάπτωσης	-5 °C	-20 °C	-35 °C
Σημείο τήξης	~160 °C	~145 °C	~160 °C
Σκληρότητα (d)	70-83	70-80	45-55
Αντοχή στον εφελκυσμό [MPa]	35-40	20-35	11-28
Μέτρο ελαστικότητας [MPa]	1200-2000	1000-1500	500-1200
Οπτικός χαρακτηρισμός	Διαφάνεια έως διαύγεια	Διαυγές	Διαυγές
Διαύγεια φιλμ μεμβράνης	Κακή	Καλή	x
Διηλεκτρική σταθερά	2.3	2.3	2.3
Οξειδωτική σταθερότητα	Χαμηλή, άμεση οξείδωση	Χαμηλή, άμεση οξείδωση	Χαμηλή, άμεση οξείδωση
Αντοχή στην UV ακτινοβολία	Υψηλή (χρήση προσθέτων)	Υψηλή (χρήση προσθέτων)	Υψηλή (χρήση προσθέτων)

### 1.2.3. Βιομηχανική παραγωγή

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο (HPP) αποτελείται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες προπυλενίου (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), οι οποίες συνιστούν και τα λεγόμενα «μονομερή» του. Βιομηχανικά, τα μονομερή αυτά είναι δυνατό να παραχθούν με τρεις διαφορετικές διεργασίες, αλλά έχοντας σε κάθε περίπτωση ως αρχική πηγή, ένα κλάσμα της απόσταξης του αργού πετρελαίου. Εξάλλου, είναι ευρέως γνωστό ότι ορισμένα από τα κλάσματα του πετρελαίου αξιοποιούνται στην παραγωγή πληθώρας οργανικών ενώσεων, τα λεγόμενα «πετροχημικά», μεταξύ των οποίων βρίσκονται και οι ολεφίνες. Ειδικές διεργασίες δίνουν ενώσεις, όπως το αιθυλένιο και το προπυλένιο, οι οποίες αποτελούν τα μονομερή για την παραγωγή σε δεύτερο στάδιο, εμπορικών πολυμερών, όπως το πολυαιθυλένιο (LDPE, HDPE) και το πολυπροπυλένιο (PP), αντιστοίχως [8].



Αναφορικά με την παραγωγή των μονομερών προπυλενίου συγκεκριμένα, ο πρώτος και πιο συνήθης τρόπος παραγωγής τους είναι η πυρόλυση με ατμό (Cracking) του κλάσματος της νάφθας (Naphtha). Το προπυλένιο προκύπτει ως παραπροϊόν της κύριας διεργασίας, καθώς το προϊόν-στόχος είναι το αιθυλένιο. Η ποσοτική αναλογία των δύο προϊόντων εξαρτάται κατά κύριο λόγο, από την προέλευση του πετρελαίου· παράμετρος που διαμορφώνει και τα επιμέρους ποιοτικά του χαρακτηριστικά. Η δεύτερη συνηθέστερη μέθοδος παραγωγής των μονομερών προπυλενίου είναι μέσω της καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) του υπολείμματος αργού πετρελαίου (Heavy oil). Η καταλυτική πυρόλυση είναι μια διεργασία κατά την οποία ένα κλάσμα υψηλού σημείου ζέσης (300-560°C) θερμαίνεται σε θερμοκρασία πάνω από το σημείο ζέσεως του, με εφαρμογή κενού ή σε αδρανή ατμόσφαιρα. Ως αποτέλεσμα, τα μεγάλα μόρια διασπώνται, σχηματίζοντας υγρά με σχετικά χαμηλό σημείο ζέσεως και αέριους υδρογονάνθρακες (αιθυλένιο, προπυλένιο, βουτυλένια). Οι τελευταίοι αποτελούν την πρώτη ύλη της παραγωγής των πετροχημικών προϊόντων. Τέλος, η τρίτη και σχετικά νεότερη μέθοδος παραγωγής των μονομερών είναι η καταλυτική αφυδρογόνωση (Dehydrogenation) του προπανίου (C3) που προκύπτει από το ελαφρύτερο κλάσμα του πετρελαίου, δηλαδή το φυσικό αέριο (περιεκτικότητα περίπου 0.2%). Όλες αυτές οι μέθοδοι παρουσιάζονται συνοπτικά και στο Σχήμα 1 [5][6][8].

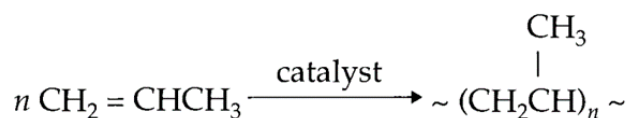


Σχήμα 1. Βασικές διεργασίες παραγωγής μονομερών πολυπροπυλενίου [5]

Σημαντική προϋπόθεση για την αποτελεσματική παραγωγή πολυπροπυλενίου είναι επίσης, η υψηλή καθαρότητα των μονομερών του. Συγκεκριμένα, τα μονομερή δεν επιτρέπεται να περιλαμβάνουν προσμίξεις ή ακαθαρσίες, καθώς σε αυτή τη περίπτωση υπάρχει κίνδυνος δηλητηρίασης του καταλύτη που αξιοποιείται στον πολυμερισμό. Η οικογένεια καταλυτών που αξιοποιείται για την παραγωγή του πολυπροπυλενίου είναι η «Ziegler-Natta» (metal-containing catalysts), η οποία διακρίνεται σε δύο επιμέρους κατηγορίες [6][9][10]:

- ❖ **Ετερογενείς:** παρασκευάζονται μέσω επεξεργασίας του χλωριούχου τιτανίου ( $\text{TiCl}_n$ ) με οργανικές ενώσεις αλουμινίου, όπως το τριαιθυλαργίλιο  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Η κατηγορία αυτή κυριαρχεί στην βιομηχανία παραγωγής του πολυπροπυλενίου.
- ❖ **Ομογενείς (ή Kaminsky catalysts):** παρασκευάζονται με βάση σύμπλοκα μετάλλων της Ομάδας 4, όπως π.χ. τιτάνιο, ζιρκόνιο και άφνιο. Συνήθως, χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με έναν καταλύτη οργανο-αλουμινίου, το μεθυλαλουμινοξάνιο (MAO) προς αύξηση της δραστηριότητας. Η κατηγορία αυτή επιλέγεται όταν είναι επιθυμητά, η υψηλή τακτικότητα και το υψηλό μοριακό βάρος.

Από θεωρητική σκοπιά, αναφορικά με το **μηχανισμό** σχηματισμού του πολυπροπυλενίου, όπως όλες οι πολυολεφίνες, έτσι κι αυτό υπακούει στον αλυσωτό πολυμερισμό (chain polymerization) ή πολυμερισμό προσθήκης (Σχήμα 2) και κατά συνέπεια, κατηγοριοποιείται ως ένα πολυμερές προσθήκης (addition polymer). Σε αυτόν τον μηχανισμό, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται στον διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα και έτσι, η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα έχει την ίδια σύσταση με το αρχικό μονομερές, το προπυλένιο [11].



**Σχήμα 2. Μηχανισμός πολυμερισμού προπυλενίου προς πολυπροπυλένιο (PP)**

Αναλυτικότερα, ο **αλυσωτός μηχανισμός** διακρίνεται σε τρία επιμέρους στάδια. «Έναρξη ή διέγερση» ονομάζεται το πρώτο στάδιο, κατά το οποίο ένας διεγέρτης προστίθεται στον διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα, δημιουργώντας ένα δραστικό ενδιάμεσο στο μόριο του μονομερούς, γνωστό και ως «ενεργό κέντρο». Το είδος του διεγέρτη προσδιορίζει και το είδος ενεργών κέντρων (ανιόντα, κατιόντα, ελεύθερες ρίζες), βάσει των οποίων ο πολυμερισμός χαρακτηρίζεται αντιστοίχως. Το δεύτερο στάδιο είναι η «Πρόοδος», κατά την οποία πραγματοποιείται μια σειρά ταχύτατων αντιδράσεων διαδοχικής προσθήκης ενός μορίου μονομερούς τη φορά, σε μία αναπτυσσόμενη αλυσίδα πολυμερούς. Τέλος, στο στάδιο του «Τερματισμού», το ενεργό κέντρο απενεργοποιείται αυθόρμητα με δύο πιθανούς μηχανισμούς ή συνδυασμό αυτών και έτσι, ολοκληρώνεται η συνολική παραγωγή του πολυμερούς. Οι δύο πιθανές κατηγορίες αντιδράσεων τερματισμού είναι: οι Συνδυασμού, όπου πραγματοποιείται συνένωση δύο μακρορριζών προς σχηματισμό ενός ανενεργού μακρομορίου μεγαλύτερου μοριακού βάρους και Διαφοροποίησης, όπου η απενεργοποίηση πραγματοποιείται με σχηματισμό δύο επιμέρους ανενεργών μακρομορίων [11].

Από πρακτική σκοπιά, οι τεχνολογικές διεργασίες που αξιοποιούνται για την παραγωγή πολυπροπυλενίου σε βιομηχανική κλίμακα με τις επιμέρους παραμέτρους εφαρμογής τους (Πίνακας 2) είναι αυτές που παρουσιάζονται ακολούθως [6]:

## 1. Slurry (Suspension) Process

Πολυμερισμός με τεχνική αιωρήματος (suspension) σε αντιδραστήρα καταβύθισης ιλύος (slurry reactor). Οι αυστηρές απαιτήσεις για έναν υψηλών προδιαγραφών εξοπλισμό, σε συνδυασμό με ένα αρκετά δαπανηρό λειτουργικό κόστος, έχουν οδηγήσει σε σχεδόν πλήρη εξάλειψη της μεθόδου.

## 2. Loop Slurry Process

Πολυμερισμός με συστοιχία αυλωτών αντιδραστήρων καταβύθισης ιλύος κλειστού βρόγχου σε σειρά, όπου τα μονομερή βρίσκονται σε υγρή μορφή, υπό συνεχή ανακυκλοφορία (loop slurry reactor). Η τεχνική που εφαρμόζεται συγκαταλέγεται ως παραπλήσια των τεχνικών μάζας (bulk-slurry).

## 3. Bulk Process (Liquid Pool)

Πολυμερισμός με τεχνική μάζας (bulk/mass), όπου τα μονομερή βρίσκονται σε υγρή μορφή (liquid pool) σε αυτόκλειστο ή μη, αναδευόμενο αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CSTR).

## 4. Gas Phase Processes

Πολυμερισμός αέριας φάσης (gas phase), απουσία διαλύτη, σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης (fluidized bed reactor) με χρήση καταλυτών Ziegler-Natta. Το μονομερές εξυπηρετεί και ως ψυκτικό μέσο. Αυστηρή απαίτηση είναι η συνεχής απομάκρυνση τυχόν ατακτικού προϊόντος, αλλά και η χρήση προσθέτων, κατάλληλων για ρύθμιση του αυξανόμενου στατικού ηλεκτρικού φορτίου. Πρόκειται για την πιο δημοφιλή μέθοδο παραγωγής του πολυπροπυλενίου.

## 5. Solution Process

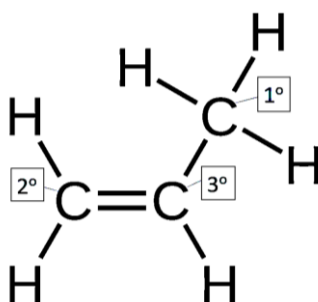
Πολυμερισμός με τεχνική διαλύματος (solution). Αξιοποιείται σπάνια, σχεδόν αποκλειστικά στην παραγωγή ατακτικού πολυμερούς. Με ορισμένες τροποποιήσεις επιλέγεται επίσης, για την παραγωγή συμπολυμερών προπυλενίου-αιθυλενίου.

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά βιομηχανικών διεργασιών παραγωγής πολυπροπυλενίου

A/A	ΤΥΠΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ [°C]	ΠΙΕΣΗ [psig]
1	Αιωρήματος (Slurry suspension)	Βουτάνιο, Εξάνιο, Επτάνιο	50-80	100-400
2	Κυκλική (Loop slurry)	(Προπυλένιο)	70-90	200-400
3	Μάζας (Bulk)	(Προπυλένιο)	45-80	250-550
4	Αέριας φάσης (Gas phase)	Απουσία διαλύτη	60-80	200-600
5	Διαλύματος (Solution)	Εξάνιο	≥ 140	300-500

### 1.3. Οξείδωση πολυπροπυλενίου

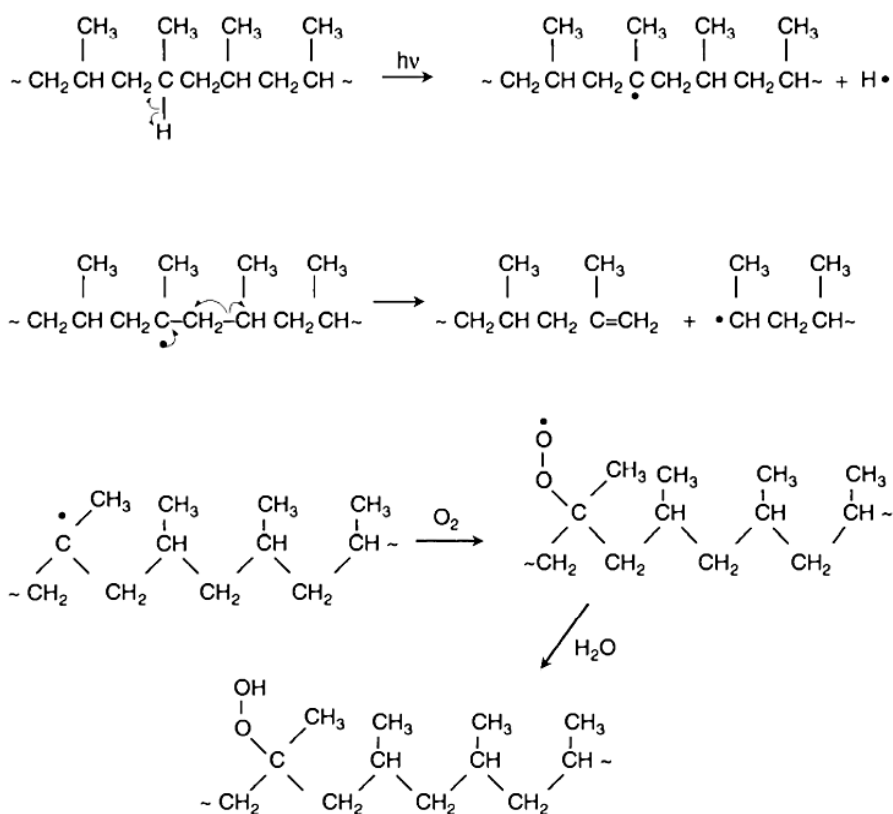
Τα πολυμερικά υλικά είναι πολύ ευάλωτα στην ποιοτική υποβάθμιση που μπορεί να προέρχεται από φαινόμενα οξείδωσης κατά την χρήση τους σε έναν πρώτο κύκλο ζωής ή ακόμα και από την θερμική καταπόνηση που υφίστανται κατά τις διεργασίες επεξεργασίας και μορφοποίησής τους. Το πολυπροπυλένιο (PP) είναι ένα πολυμερές εξαιρετικά επιρρεπές στα φαινόμενα της οξείδωσης και κυρίως, στην αυτοοξείδωση. Η ευαισθησία του αυτή, σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά της επαναλαμβανόμενης δομικής του μονάδας, του προπυλενίου ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$ ).



Εικόνα 7. Ταξινόμηση ανθράκων στο μόριο του μονομερούς πολυπροπυλενίου

Ειδικότερα, το μονομερές του πολυπροπυλενίου αποτελείται από ένα πρωτοταγές ( $1^\circ$ ), ένα δευτεροταγές ( $2^\circ$ ) και ένα τριτοταγές ( $3^\circ$ ) άτομο άνθρακα (Εικόνα 7). Όπως είναι φυσικό, βάσει της στερεοχημείας του εν λόγω μορίου, η ενέργεια διάσπασης του δεσμού άνθρακα-υδρογόνου (C-H) έχει την χαμηλότερη τιμή ( $\sim 390$  kJ/mol) στην περίπτωση που ο άνθρακας είναι τριτοταγής, την μεγαλύτερη ( $\sim 420$  kJ/mol) στην περίπτωση που είναι πρωτοταγής και μία ενδιάμεση αυτών όταν είναι δευτεροταγής ( $\sim 401$  kJ/mol). Όσο μικρότερη είναι όμως, η εν λόγω ενέργεια, τόσο ευκολότερη είναι και η διάσπαση του δεσμού και κατά συνέπεια, η δημιουργία μιας ελεύθερης ρίζας (με απώλεια ατόμου H) [6][12].

Η πρόσληψη της απαιτούμενης ενέργειας για την σχάση ενός δεσμού υδρογόνου- άνθρακα και την έναρξη υποβάθμισης σε ένα μακρομόριο όπως το πολυπροπυλένιο, μπορεί να πραγματοποιηθεί με ποικίλους τρόπους. Συγκεκριμένα, η υποβάθμιση μπορεί να προκύψει, τόσο κατά την επεξεργασία του υλικού, όπου υφίστανται θερμική-μηχανική καταπόνηση, όσο και κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής του, υπό την επίδραση ακτινοβολίας, ή/και διαφόρων άλλων περιβαλλοντικών παραγόντων. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται ενδεικτικά, τρεις πιθανοί τρόποι έναρξης της δημιουργίας ελευθέρων ριζών για το πολυπροπυλένιο: (α) με αυτοκαταλύομενη οξείδωση υπό επίδραση της ακτινοβολίας, (β) μέσω β-σχάσης της πολυμερικής αλυσίδας (β-scission) και (γ) με αυτοοξείδωση υπό την επίδραση ατμοσφαιρικού οξυγόνου [6][11][12].



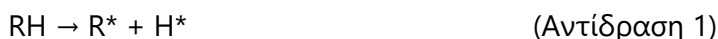
**Σχήμα 3. Δημιουργία ελευθέρων ριζών (α) με αυτοκαταλυόμενη οξείδωση υπό την επίδραση ακτινοβολίας, (β) μέσω β-σχάσης της πολυμερικής αλυσίδας (β-scission) (γ) αυτοοξείδωση υπό την επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου [6]**

Γενικά, η οξειδωτική υποβάθμιση για ένα πολυμερές μπορεί να πραγματοποιείται με έναν από τους εξής δύο μηχανισμούς: **(Α) Σχάση (ή ψαλίδισμα)** των πολυμερικών αλυσίδων (chain scission) ή με **(Β) Ανάπτυξη διακλαδώσεων ή διασταυρώσεων** (branching ή crosslinking). Το πολυπροπυλένιο συγκεκριμένα, όπως συμπεραίνεται βάσει των παραπάνω, οξειδώνεται μέσω του πρώτου μηχανισμού, δηλαδή με τη σχάση ή αλλιώς το ψαλίδισμα της πολυμερικής αλυσίδας, που συνοδεύεται από τη δημιουργία ελευθέρων ριζών. Η δημιουργία αυτών των αλκυλικών ριζών ( $R^*$ ) οδηγεί έπειτα, σε μια σειρά διαδοχικών αντιδράσεων:

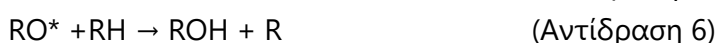
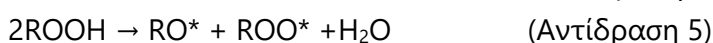
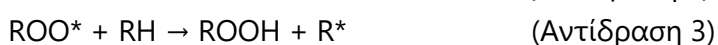
Αρχικά, οι ελεύθερες αλκυλικές ρίζες ( $R^*$ ) αντιδρούν με μοριακό οξυγόνο, προς σχηματισμό υπεροξειδικών ελευθέρων ριζών ( $ROO^*$ ). Ακολούθως, οι υπεροξειδικές ρίζες αποσπών άτομα υδρογόνου από την πολυμερική αλυσίδα και μετατρέπονται σε υδροϋπεροξειδία ( $ROOH$ ), σχηματίζοντας παράλληλα μια νέα αλκυλική ρίζα ( $R^*$ ). Εδώ, αξίζει να σημειωθεί ότι, καθώς η απόσπαση υδρογόνου από την πολυμερική αλυσίδα απαιτεί σημαντική ενέργεια ενεργοποίησης, αυτή αποτελεί και το ελέγχον στάδιο του κύκλου οξείδωσης. Εν συνεχεία, τα σχηματιζόμενα υδροϋπεροξειδία ( $ROOH$ ) αποσυντίθενται προς αλκοξειδικές ( $RO^*$ ) και υδροξειδικές ρίζες ( $OH^*$ ) παρουσία ενέργειας πχ. υψηλή θερμοκρασία, διατμητικές τάσεις, ακτινοβολία ή λόγω ύπαρξης μεταλλικών ιόντων (συνήθως από μεταλλικούς καταλύτες). Οι

ρίζες της διάσπασης υδροϋπεροξειδίων αποσπούν άτομα υδρογόνου από την πολυμερική αλυσίδα, δημιουργώντας νέες ρίζες και παράλληλα σχηματίζονται προϊόντα οξειδωσης. Οι ελεύθερες ρίζες ( $R^*$ ) ενεργοποιούν ξανά τον κύκλο αυτοοξειδωσης και αν η διαδικασία δεν ελεγχθεί, μπορεί να οδηγήσει έως την πλήρη υποβάθμιση. Παρακάτω, παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την οξειδωση του πολυπροπυλενίου [11][12]:

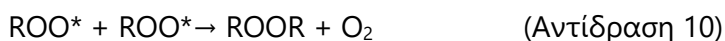
**Έναρξη:** παραγωγή ελευθέρων ριζών



**Πρόδος:** αντίδραση των ριζών με τα μόρια του πολυμερούς



**Τερματισμός:** απενεργοποίηση ελευθέρων ριζών



Η κλιμάκωση του φαινομένου οδηγεί στην σταδιακή υποβάθμιση του μακρομορίου. Με το ψαλίδισμα των πολυμερικών αλυσίδων, μειώνεται το μοριακό βάρος (MB) και αυξάνεται ο ρυθμός ροής τήγματος (MFR). Ακόμα, παρατηρούνται μεταβολές και σε άλλες ιδιότητες του υλικού, όπως στην οπτική διαφάνεια, στην κρυσταλλικότητα και στις μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες επιδεινώνονται σημαντικά. Συνεπώς, η ανάγκη προστασίας του πολυπροπυλενίου από τα φαινόμενα οξειδωσης είναι επιτακτική και επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων προσθέτων. Ειδικότερα, τα πρόσθετα που συμβάλλουν στην σταθεροποίηση και προστασία του υλικού από την οξειδωση είναι τα πρωτογενή και δευτερογενή αντιοξειδωτικά. Οι μέθοδοι ενσωμάτωσης τους στα πολυμερή, καθώς και επιπλέον πληροφορίες γύρω από τον μηχανισμό δράσης τους, αναλύονται λεπτομερώς, στα επόμενα κεφάλαια [11].















## Βιβλιογραφία

- [1] John McMurry. (2017). «Οργανική Χημεία». Έκδοση 9η. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης. Ηράκλειο.
- [2] Itd M. (2021). Polyolefins Market | Size, Share, Growth | 2021 - 2026. Market Data Forecast. Available at: <https://www.marketdataforecast.com/market-reports/polyolefins-market>
- [3] Polypropylene Market Size 2. (2021). Polypropylene Market Size, Share & Trends | Report [2028]. Fortunebusinessinsights.com. Available at: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/polypropylene-pp-market-101583>
- [4] Grandviewresearch.com. (2021). Polypropylene Market Size, Share & Outlook Report, 2021-2028. Available at: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polypropylene-market>
- [5] Karian, H. (1999). "Handbook of polypropylene and polypropylene composites". New York: Marcel Dekker Inc. pp.15-25.
- [6] Natarajan S. (2015). "Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts". Processes by Dennis B. Malpass and Elliot I. Band. Mater Manuf Process 31(3), pp.379-380.
- [7] Kutz M. (2017). "Applied plastics engineering handbook. Processing and Materials". Boston: MA. pp. 201-203.
- [8] Αχιλλιάς, Δ. Ελευθεριάδης Ι. Νικολαΐδης, Ν. (2015). «Βιομηχανική οργανική χημεία». Κεφάλαιο 2. Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών. Αθήνα.
- [9] Cecchin G. et al. (2003). Ziegler-Natta Catalysts. In Encyclopedia of Chemical Technology. 5<sup>th</sup> edition. John Wiley & Sons Inc. 2000.
- [10] Ray Hoff. Robert T. Mathers. (2010). "Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts". 1<sup>st</sup> edition. NJ. John Wiley & Sons Inc.
- [11] Επιμέλεια Βουγιούκα Ν. Σ. Κορρές Δ. Μ. (2020). «Μηχανική παραγωγής πολυμερικών υλικών: Οδηγός εργαστηριακών ασκήσεων». Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα.
- [12] Ανδρεόπουλος Α.Γ. Ταραντίλη Π.Α. (2020). «Επεξεργασία Πολυμερών». Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα.

## Κεφάλαιο 2: Ανακύκλωση πολυμερικών υλικών

### 2.1. Γενικά στοιχεία

Στην σύγχρονη εποχή, η κυριαρχία των πλαστικών στον εμπορικό και βιομηχανικό τομέα είναι ένα γεγονός, το οποίο συνοδεύεται όμως από πληθώρα πρακτικών και οικολογικών προβληματισμών. Αναλυτικότερα, σύμφωνα με στατιστικές μελέτες, η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών υλικών ανέρχεται στους 8.3 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως, 6.3 εκ των οποίων απορρίπτονται ως απόβλητα. Η πλειοψηφία αυτών των αποβλήτων οδηγείται σε χώρους υγειονομικής ταφής, είτε προς καύση για ανάκτηση ενέργειας. Ωστόσο, καμία από τις δύο αυτές εναλλακτικές οδούς δεν είναι ασφαλής για τον άνθρωπο και το φυσικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα, τα πλαστικά απορρίμματα συγκροτούνται από μια μεγάλη ποικιλία συνθετικών, χημικών ενώσεων, οι οποίες μπορεί να αποβούν επιζήμιες για τους βιολογικούς οργανισμούς, εξαιτίας της υψηλής τοξικότητας που τις διακρίνει. Ακόμα η αποδέσμευσή τους στην ατμόσφαιρα (μέσω καύσης) επιβαρύνει το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την ατμοσφαιρική ρύπανση, σε μια εποχή που η περιβαλλοντική κρίση είναι πιο σοβαρή από ποτέ. Συνεπώς, η εφαρμογή νέων και ασφαλέστερων μεθόδων διαχείρισης των πλαστικών αποβλήτων είναι επιτακτική ανάγκη. Η ανακύκλωση συνιστά μια πολύ καλή απάντηση στο πρόβλημα περί διαχείρισης, καθώς περιορίζει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, εξυπηρετεί τους σκοπούς της κυκλικής οικονομίας και αποφέρει ταυτοχρόνως, σημαντικά κοινωνικά οφέλη. Ωστόσο, μέχρι και σήμερα, η δραστηριότητα σχετικά με την ανακύκλωση πλαστικών είναι εξαιρετικά περιορισμένη, καθώς απαντάται σε ποσοστό περίπου 10% των συνολικών απορριμμάτων παγκοσμίως. Παρόλα αυτά, η τεχνογνωσία υφίστανται και οι τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί γύρω από την ανακύκλωση είναι πολυάριθμες, με τις βασικότερες αυτών να αναλύονται στα επόμενα κεφάλαια [1][2].

						
PETE	HDPE	PVC	LDPE	PP	PS	OTHER
						
Polyethylene Terephthalate	High Density Polyethylene	Polyvinyl Chloride	Low Density Polyethylene	Polypropylene	Polystyrene	Other

Εικόνα 8. Κωδικοί ανακύκλωσης πλαστικών ανά τύπο πολυμερούς [3]

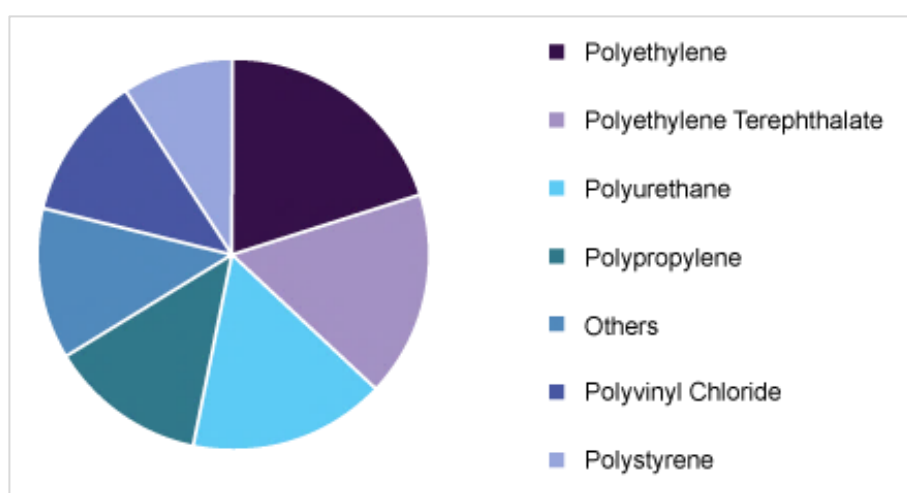


## 2.2. Τύποι πλαστικών απορριμμάτων

Όπως είναι γνωστό, οι τύποι των πλαστικών είναι πολλοί και ο καθένας διακρίνεται από τα δικά του επιμέρους χαρακτηριστικά και ιδιότητες. Στα πλαίσια ανακύκλωσης πλαστικών απορριμμάτων όμως, τα υλικά χωρίζονται σε τέσσερις γενικές κατηγορίες, με στόχο την απλοποίηση της εύρεσης κατάλληλης μεθόδου συλλογής, διαλογής και ανακύκλωσής τους. Οι εν λόγω κατηγορίες είναι οι κάτωθι [4]:

- Ανεξάρτητα είδη πλαστικών που προκύπτουν ως υπολείμματα (scrap), κατά την παραγωγή προϊόντων και τα οποία μπορούν να επανενταχθούν εκ νέου, στην κύρια παραγωγική διαδικασία.
- Ανεξάρτητα είδη πλαστικών που έχουν υποστεί επιμόλυνση και επομένως, δεν μπορούν να ενταχθούν ξανά στην παραγωγική διαδικασία, αλλά χρήζουν περαιτέρω κατεργασίας.
- Μίγματα αποκλειστικά πλαστικών απορριμμάτων και με γνωστή σύσταση.
- Τυχαία μίγματα πλαστικών και μη-πλαστικών υλικών, με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα, τα οικιακά απορρίμματα.

Η τελευταία κατηγορία είναι αυτή από την οποία προκύπτουν τα πλαστικά είδη που είναι γνωστά με τον όρο "Post-consumer recycled materials ή PCR's". Τα PCR's είναι μια κατηγορία προϊόντων με σταδιακά αυξανόμενη παρουσία στον εμπορικό χώρο, ιδίως στο τομέα της συσκευασίας. Η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών διαλογής, επεξεργασίας και ανακύκλωσης των πλαστικών αποβλήτων, σε συνδυασμό με τους όλο και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς θεσμούς των Ευρωπαϊκών χωρών, έχουν προωθήσει σημαντικά την παραγωγή εμπορικών προϊόντων με πρώτη ύλη τα PCR's και ιδιότητες ισοδύναμες ή και ανώτερες αυτών των παρθένων υλικών [5].



Εικόνα 9. Το μερίδιο των PCR προϊόντων ανά τύπο πολυμερούς στην παγκόσμια αγορά για το έτος 2019 [6]

## 2.3. Τεχνολογίες ανακύκλωσης πλαστικών απορριμμάτων

Η τεχνολογίες ανακύκλωσης διακρίνονται σε **Μηχανικές** και **Χημικές**, αναλόγως με το αν οι επιμέρους μέθοδοι επεξεργασίας συνίστανται αποκλειστικά από φυσικές ή χημικές διεργασίες, αντίστοιχα.

### 2.3.1. Μηχανική ανακύκλωση

Η μηχανική είναι η πιο απλή, αξιόπιστη, οικονομική και οικολογική μέθοδος ανακύκλωσης. Τα βασικά στάδια που περιλαμβάνει είναι τα εξής:

- 1) Υποβιβασμός μεγέθους αποβλήτων με χρήση κοκκοποιητών, θρυμματιστών κα.
- 2) Διαχωρισμός πλαστικών από το κεντρικό ρεύμα των στερεών απορριμμάτων και διαλογή των πλαστικών σε κατηγορίες, με γνώμονα την μεταξύ τους **συμβατότητα**.
- 3) Καθαρισμός και ξήρανση.
- 4) Επεξεργασία και μορφοποίηση, ανάλογα με την προοριζόμενη εφαρμογή του προϊόντος.

Η μηχανική ανακύκλωση διακρίνεται ειδικότερα, σε πρωτογενή και δευτερογενή, αναλόγως με τον τύπο πλαστικών απορριμμάτων που δέχεται το ρεύμα εισόδου της διεργασίας. Καθένας από αυτούς τους τύπους αναλύεται, ακολούθως [4]:

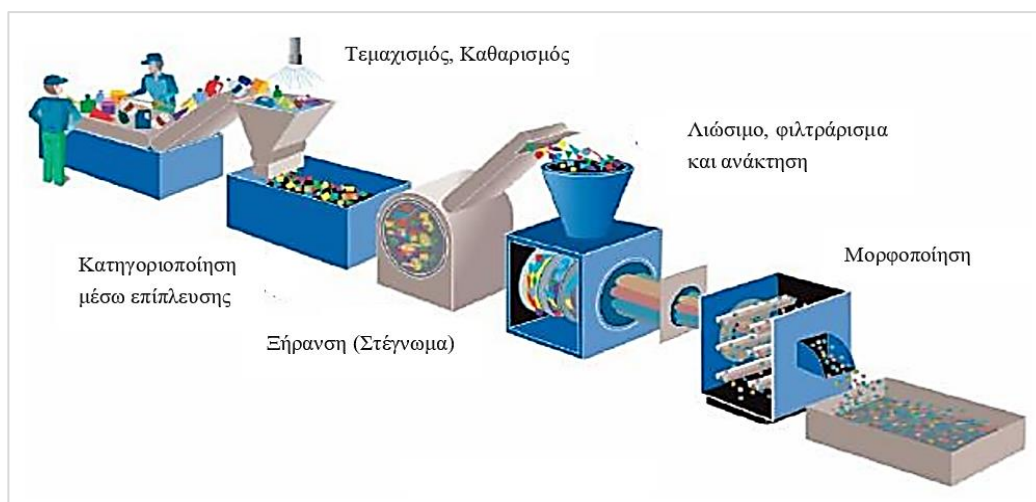
#### 2.3.1.1. Πρωτογενής μέθοδος ανακύκλωσης

Η πρωτογενής μέθοδος μηχανικής ανακύκλωσης αφορά τα πλαστικά απόβλητα που προκύπτουν ως υπόλειμμα (scrap) της παραγωγικής διαδικασίας και συγκεκριμένα, κατά τα στάδια της έγχυσης, θερμομόρφωσης και εκβολής. Τα εν λόγω υπολείμματα συνήθως, οδηγούνται προς επανένταξη στην διαδικασία από την οποία προέκυψαν, μετά από ανάμιξή τους με μικρά ποσοστά του παρθένου υλικού (20-25% w/w), είτε αξιοποιούνται αυτούσια σε δευτερογενείς εφαρμογές. Σε κάθε περίπτωση, ο σκοπός της πρωτογενούς μηχανικής ανακύκλωσης είναι η διαμόρφωση ενός υλικού, ικανού να συμμετέχει στην παραγωγή τελικών προϊόντων με χαρακτηριστικά ισοδύναμα με αυτά των προϊόντων που προέρχονται αποκλειστικά από παρθένα υλικά.

Τα κυριότερα **πλεονεκτήματα** της πρωτογενούς μεθόδου μηχανικής ανακύκλωσης είναι ότι τα προς επεξεργασία υλικά είναι πάντα, γνωστής χημικής σύστασης και ποιότητας, προκαταβολικά προσαρμοσμένα στις απαραίτητες προδιαγραφές της αρχικής εφαρμογής, προς την οποία θα οδηγηθούν εκ νέου. Συνεπώς, οι απαιτήσεις των διεργασιών κατά την ανακύκλωση είναι χαμηλές και η συνολική βιομηχανική διαδικασία είναι εύκολη, γρήγορη και οικονομική. Ταυτόχρονα, το γεγονός ότι δεν απαιτεί χημικές διεργασίες, εξασφαλίζει χαμηλά επίπεδα ενεργειακής κατανάλωσης, καθιστώντας αυτήν ως την πλέον οικολογική μέθοδο.

Τα **μειονεκτήματα** της συγκεκριμένης μεθόδου όμως, είναι εξίσου άξια προσοχής. Όπως είναι φυσικό, το υπολειμματικό υλικό, συνήθως έχει υποβληθεί σε κάποια από τις γνωστές τεχνικές επεξεργασίας και μορφοποίησης, όπως πχ. εκβολή, θερμομόρφωση ή έγχυση. Οι διεργασίες αυτές πραγματοποιούνται σχεδόν πάντα, σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, με αποτέλεσμα να διευκολύνουν τα φαινόμενα θερμικής αποικοδόμηση των υλικών. Η εν λόγω αποδόμηση οδηγεί με τη σειρά της στην αλλοίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών, όπως στην μείωση του μοριακού βάρους, στην ελάττωση της αντοχής στον εφελκυσμό και στη δημιουργία -μέσω σχάσης των πολυμερικών αλυσίδων- ελεύθερων ομάδων υδροξυλίου ή/και καρβονυλίου που επιταχύνουν φαινόμενα οξείδωσης και ταυτοχρόνως, αυξάνουν την ευαισθησία στις υψηλές θερμοκρασίες και την υπεριώδη (UV) ακτινοβολία.

Συνεπώς, ο σχεδιασμός μιας τυπικής σειράς διεργασιών μηχανικής ανακύκλωσης (Εικόνα 10) είναι μια εργασία, κατά την οποία πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όλα τα παραπάνω, όσο και εξωτερικοί παράγοντες, όπως η ύπαρξη ή μη, των ανάλογων αγορών απορρόφησης των ανακυκλωμένων προϊόντων, η δυνατότητα ή μη, συλλογής ικανών ποσοτήτων για μαζικοποίηση των διεργασιών κα.



Εικόνα 10. Βιομηχανική σειρά διεργασιών τυπικής μηχανικής ανακύκλωσης [4]

### 2.3.1.2. Δευτερογενής μέθοδος ανακύκλωσης

Η δευτερογενής μέθοδος αφορά τα πλαστικά που απορρίπτονται από τους ίδιους τους καταναλωτές, αφού έχουν πραγματοποιήσει τον πρώτο κύκλο ζωής τους. Πρόκειται για πλαστικά που απορρίπτονται τυχαία, μεμονωμένα ή ως μίγματα, στα ρεύματα στερεών αποβλήτων. Με άλλα λόγια, γίνεται λόγος για δύο τύπους υλικών πλαστικών: τα ανεξάρτητα είδη πλαστικών απορριμμάτων που προκύπτουν από καθορισμένες και διακριτές εφαρμογές (επιμολυσμένα ή μη) και τα μίγματα πλαστικών με ποικίλα υλικά άγνωστης σύνθεσης πχ. ανόργανες ή και οργανικές προσμίξεις, ακαθαρσίες κα.

Η πρώτη περίπτωση υλικών είναι και η απλούστερη, καθώς δεν απαιτεί περίπλοκες και δαπανηρές τεχνικές διαχωρισμού, αλλά η διαχείριση των υλικών γίνεται με σκοπό την αναβάθμιση της ποιότητάς τους, έτσι ώστε να είναι ικανά να επαναχρησιμοποιηθούν στις ίδιες εφαρμογές από τις οποίες προέρχονται, είτε σε παραπλήσιες δευτερεύουσες εφαρμογές. Η συνολική διαδικασία χαρακτηρίζεται έτσι και ως «ανακύκλωση κλειστού κύκλου» (closed-loop recycling). Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας ανακύκλωσης είναι τα μπουκάλια από PET, τα οποία μετά την χρήση τους από τους καταναλωτές, επιστρέφονται στην βιομηχανία από την οποία προήλθαν, για την παραγωγή νέων μπουκαλιών.

Η δεύτερη κατηγορία υλικών συγκροτείται κατά κύριο λόγο, από τα γνωστά σε όλους οικιακά απορρίμματα και χρήζει ιδιαίτερης διαχείρισης. Πρώτο και κυριότερο στάδιο της ανακύκλωσης είναι η διαλογή και ο διαχωρισμός των πλαστικών από τα υπόλοιπα μη-πλαστικά απόβλητα. Τα αμέσως επόμενα είναι ο καθαρισμός και η κατηγοριοποίηση των πλαστικών. Η κατηγοριοποίηση είναι απαραίτητη για την επιλογή κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας, προς σταθεροποίηση ή αναβάθμιση πριν την απορρόφηση των πλαστικών σε έναν νέο κύκλο ζωής. Βασικότερο κριτήριο για τον διαχωρισμό των πλαστικών σε κατηγορίες, είναι τα πρότυπα περί συμβατότητας μεταξύ των διαφόρων πολυμερών υλικών, τα οποία παρουσιάζονται συνοπτικά, στον Πίνακα 3 [2][4]:

**Πίνακας 3. Βαθμός συμβατότητας\* μεταξύ των βασικών τύπων πολυμερικών υλικών απορριμμάτων [2]**

Πρωτεύον πολυμερές	Δευτερεύον πολυμερές (σε μικρότερη περιεκτικότητα)							
	PMMA	PA 6.6	PC	PET	HDPE	PP	PVC	PS
Πολυμεθακρυλικό μεθύλιο PMMA	3	0	2	1	0	1	0	2
Πολυαμίδιο PA 6.6	0	3	1	1	1	2	0	1
Πολυανθρακικά PC	2	1	3	2	1	1	0	2
Πολυεστέρας PET	1	1	2	3	1	1	0	1
Πολυαιθυλένιο PE	0	1	1	1	3	2	0	0
Πολυπροπυλένιο PP	1	2	1	1	2	3	0	0
Πολυβινυλοχλωρίδιο PVC	1	0	0	0	0	0	3	0
Πολυστυρένιο PS	2	1	2	1	0	0	0	3

\* Η κλίμακα κυμαίνεται από βαθμό συμβατότητας 0 (πλήρως ασύμβατα) έως 3 (απόλυτη συμβατότητα) μεταξύ των κύριων και των δευτερευόντων συστατικών των πλαστικών στερεών αποβλήτων.

Με άλλα λόγια, όσον αφορά τα ρεύματα των **μιγμάτων πλαστικών** αποβλήτων, προς αποτελεσματικότερη διαχείριση τους εξετάζονται δύο εναλλακτικές προσεγγίσεις. Η πρώτη προσέγγιση αφορά την ανακύκλωση των πλαστικών ανά τύπο, έπειτα από απομάκρυνση τυχόν ξένων προσμίξεων, όπως αναφέρεται παραπάνω. Η δεύτερη όμως, δεν περιλαμβάνει τον διαχωρισμό των πλαστικών, παρά μόνο την απομάκρυνση τυχόν ακαθαρσιών ή ξένων προσμίξεων, με ακριβή ταυτοποίηση της σύνθεσης και των συστατικών του μίγματος. Όπως είναι αναμενόμενο, η δεύτερη επιλογή, αν και πιο οικονομική (λόγω παράλειψης σταδίων διαχωρισμού), δε δύναται παρά να αποφέρει εν τέλει, υλικά με υποβαθμισμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά, κατάλληλα για περιορισμένο εύρος εφαρμογών. Ένα παράδειγμα αυτού του τύπου προϊόντων είναι τα πλακάκια δαπέδου που παρασκευάζονται με πρώτη ύλη μίγματα πολυολεφινών [2][4].

Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι για δημιουργία ανακυκλωμένων υλικών υψηλής προστιθέμενης αξίας, απαραίτητη προϋπόθεση είναι η επίτευξη ενός αποτελεσματικού διαχωρισμού των πλαστικών ανά κατηγορία. Για τον σκοπό αυτό, μέχρι σήμερα έχει αναπτυχθεί πληθώρα τεχνικών με κριτήριο πχ. το σχήμα, την πυκνότητα ή τις επιφανειακές ιδιότητες των εξεταζόμενων υλικών. Οι πιο δημοφιλείς μεταξύ αυτών είναι επιγραμματικά οι κάτωθι: [2][4]

- Διαχωρισμός με ηλεκτροστατική φόρτιση των επιμέρους πλαστικών (electrostatic separation)
- Διαχωρισμός με φυγοκέντριση σε υδροκυκλώνες
- Διαχωρισμός με επίπλευση-καταβύθιση, με αξιοποίηση υγρών διαφορετικών πυκνοτήτων ή αερίων σε υπερκρίσιμες συνθήκες
- Διαχωρισμός με επίπλευση με χρήση αφριστικών
- Διαχωρισμός με εκλεκτική διάλυση σε κατάλληλους διαλύτες και ανάκτηση μέσω προσθήκης ενός μη-διαλύτη ή με εφαρμογή απότομης ψύξης
- Διαχωρισμός με οπτικούς αισθητήρες και κριτήριο διαχωρισμού το χρώμα ή τον βαθμό διαφάνειας
- Διαχωρισμός με αξιοποίηση φασματομετρικών τεχνικών, όπως πχ. φασματομετρία υπεριώδους ακτινοβολίας κα.
- Διαχωρισμός με χρήση ετικετών-ανιχνευτών φθορισμού (fluorescent tagging)

Λόγω όλων των επιμέρους σημείων που αναφέρθηκαν παραπάνω, η δευτερογενής μέθοδος ανακύκλωσης για τα μίγματα πλαστικών με άλλα υλικά απορρίμματα είναι η πιο πολύπλοκη, χρονοβόρα και κοστοβόρα όλων. Ωστόσο, είναι ταυτόχρονα αυτή που διασφαλίζει την παραγωγή ανακυκλώσιμων προϊόντων, τα οποία είναι κατάλληλα να λάβουν μέρος σε πληθώρα εφαρμογών, υπερτερώντας ανά περιπτώσεις, των ανάλογων παρθένων υλικών και παραγώγων τους [2].

### 2.3.2. Χημική ανακύκλωση

Η χημική ή τριτογενής ανακύκλωση (feedstock recycling) αφορά τη «διάσπαση» των πλαστικών απορριμμάτων στις χημικές πρώτες ύλες από τις οποίες προήλθαν. Έτσι, οι χημικές αυτές ύλες μπορούν να αξιοποιηθούν εκ νέου, είτε προς την παραγωγή νέων προϊόντων, τα λεγόμενα πετροχημικά, είτε για την κάλυψη τυχόν ενεργειακών απαιτήσεων, εξυπηρετώντας τους σκοπούς της «ενεργειακής ανακύκλωσης». Βέβαια η μετατροπή αυτή δε πρέπει να ταυτίζεται με την έννοια της υποβάθμισης, αφού τα επιμέρους χημικά προϊόντα που σχηματίζονται είναι τουλάχιστον ισοδύναμα των παρθένων αναλόγων τους [4].

Η χημική ανακύκλωση περιλαμβάνει πλήθος τεχνολογικών διεργασιών, βασικότερες εκ των οποίων είναι οι εξής:

- Αεριοποίηση (gasification)
- Αποπολυμερισμός/ αποικοδόμηση (depolymerization/ degradation)
- Γλυκόλυση (glycolysis)
- Διύλιση (refinery recycling)
- Ηλεκτροκινητική αναγέννηση (electrokinetic recovery)
- Καταλυτική διάσπαση (cracking)
- Μεθανόλυση (methanolysis)
- Πυρόλυση (pyrolysis)
- Υδρογόνωση (hydrogenation)
- Υδρόλυση (hydrolysis)

Ειδικότερα, για την χημική ανακύκλωση των πολυολεφινών, η μετατροπή σε πετροχημικά προϊόντα πραγματοποιείται κυρίως, μέσω των διεργασιών της πυρόλυσης, εξανθράκωσης (θέρμανση απουσία αέρα), υδρογόνωσης (θέρμανση παρουσία καταλυτών σε ατμόσφαιρα υδρογόνου) ή και αεριοποίησης (θέρμανση παρουσία οξυγόνου). Από την πρώτη, προκύπτει κατά κύριο λόγο, ένα μίγμα ελαίων και συνθετικού αερίου (synthetic gas). Από τις διεργασίες της εξανθράκωσης και υδρογόνωσης προκύπτουν προϊόντα, τα οποία συχνά περνούν από στάδια διύλισης και κατόπιν, αξιοποιούνται περαιτέρω στην παραγωγή νέων πλαστικών υλικών. Και τέλος, η αεριοποίηση αποφέρει μίγματα αερίων που μπορούν να αξιοποιηθούν σε άλλες διεργασίες, όπως πχ. στην παραγωγή μεθανόλης [7].

## 2.4. Ανασταθεροποίηση

Αναμφίβολα, πρωταρχικός στόχος κάθε μεθόδου ανακύκλωσης είναι η παραγωγή τελικών προϊόντων, ικανών να ανταγωνιστούν τις ιδιότητες και εφαρμογές των παρθένων. Όπως είναι γνωστό, κατά τη παραγωγή παρθένων υλικών επιχειρείται η αριστοποίηση της σταθεροποίησής τους. Η σταθεροποίηση είναι μια απαραίτητη διαδικασία προκειμένου τα εκάστοτε υλικά να μην υποβαθμίζονται σημαντικά κατά τις διεργασίες επεξεργασίας και μορφοποίησής τους, αλλά και να ανταποκρίνονται ικανοποιητικά στις εφαρμογές για τις οποίες αξιοποιούνται κατά τον πρώτο κύκλο ζωής τους. Όπως είναι φυσικό βέβαια, η αρχική σταθεροποίηση δεν επαρκεί για να τα διαφυλάξει εξίσου αποτελεσματικά σε όλα τα στάδια που έπονται της απόρριψης, πόσο μάλλον της ανακύκλωσής τους. Προφανώς, σε καμία περίπτωση δεν επαρκούν για την προστασία τους κατά τη διάρκεια χρήσης σε έναν νέο κύκλο ζωής. Για αυτόν το λόγο είναι αναγκαία η διεργασία ανασταθεροποίησης.

Η «**ανασταθεροποίηση**» είναι μια διεργασία εκ νέου σταθεροποίησης χρησιμοποιημένων, υποβαθμισμένων πλαστικών αποβλήτων προς μηχανική ανακύκλωση, μέσω ενσωμάτωσης σε αυτά, κατάλληλων συστημάτων προσθέτων. Ως τεχνολογία συγκαταλέγεται στον κλάδο μηχανικής ανακύκλωσης και κύριος στόχος της είναι η προστασία και αναβάθμιση των υλικών αποβλήτων (Upcycling), έτσι ώστε με την κατάλληλη επεξεργασία να μεταποιηθούν σε προϊόντα ικανά να ανταποκριθούν στις προδιαγραφές και εφαρμογές των αντίστοιχων παρθένων υλικών. Στην πράξη, η επαρκής και επιλεγμένη ανασταθεροποίηση είναι ένα δύσκολο εγχείρημα και οι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τον σχεδιασμό της διεργασίας είναι πολλοί, όπως [4][9][10]:

- Η ιστορία του υλικού κατά την πρώτη φάση παραγωγής - πολυμερισμού
- Η προγενέστερη σειρά διεργασιών επεξεργασίας και μορφοποίησης
- Η προηγούμενη χρήση του (πχ. διάρκεια, συνθήκες, φθορά, αλλοιώσεις κα.)
- Η σύνθεσή του (πλαστικό ενός τύπου ή συμπολυμερές)
- Η καθαρότητα (ποιότητα και περιεκτικότητα σε τυχόν ακαθαρσίες)
- Το ποσοστό ξένων προσμίξεων (πχ. ίχνη μετάλλων, υπολείμματα καταλύτη)
- Το ποσοστό πλαστικών προσμίξεων (πιθανή θερμοδυναμική ασυμβατότητα)
- Η ύπαρξη εναπομένουσας σταθεροποίησης ή/ και άλλων τύπων προσθέτων

Σε συνδυασμό με τα παραπάνω, ο τύπος και ο βαθμός της ανασταθεροποίησης των προς ανακύκλωση πολυμερικών υλικών εξαρτάται επιπλέον, από την επεξεργασία στην οποία θα υποβληθούν, όσο και από τις επικείμενες εφαρμογές για τις οποίες θα χρησιμοποιηθούν. Σε γενικότερο πλαίσιο, η ανασταθεροποίηση περιλαμβάνει την ενσωμάτωση μέσω **ανάτηξης**, κατάλληλων προσθέτων και κυρίως των εξής τύπων σταθεροποιητικών συστημάτων [9]:

- (1) Σταθεροποιητές επεξεργασίας
- (2) Σταθεροποιητές θερμικής προστασίας μακράς διάρκειας
- (3) Σταθεροποιητές ενάντια στην επίδραση της ακτινοβολίας



Εδώ, πρέπει να τονιστεί ότι, η διεργασία ανάτηξης-ανασταθεροποίησης δεν δύναται να επιδιορθώσει τυχόν αλλοίωση στη δομή ή μορφολογία του πλαστικού από τον πρώτο κύκλο ζωής του, αλλά έχει ως στόχο την «αναζωογόνηση» και προστασία του, **πριν και κατά τη διάρκεια** του δεύτερου κύκλου ζωής. Επιπλέον, παρεμποδίζει τυχόν περαιτέρω υποβάθμιση και περιορίζει όσο αυτό είναι δυνατό, τις αρνητικές συνέπειες τυχόν προγενέστερης φθοράς. Τα πρόσθετα που επιλέγονται για την αναβάθμιση των ανακυκλώσιμων υλικών (πέραν των σταθεροποιητικών) είναι στην πλειοψηφία τους, τα ίδια με αυτά που χρησιμοποιούνται και στα παρθένα πλαστικά. Ωστόσο, σήμερα έχουν αναπτυχθεί και ειδικά προσαρμοσμένα μίγματα προσθέτων εξειδικευμένης χρήσης για υλικά προοριζόμενα για ανακύκλωση.

Κάποιες κατηγορίες προσθέτων, εκτός από τα σταθεροποιητικά συστήματα που ήδη αναφέρθηκαν, οι οποίες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο κατά την αναβάθμιση και ενίσχυση της προστασίας των υλικών προς ανακύκλωση είναι οι εξής:

- **Ενισχυτικά Μέσα (Reinforcement Agents):** αναβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων ανακυκλωμένων υλικών (πχ. μεταλλικές και οργανικές ίνες).
- **Συμβατοποιητές (Compatibilizers):** βελτίωση της συνεπεξεργασίας μεταξύ των συστατικών των πλαστικών μιγμάτων.
- **Βοηθητικά Επεξεργασίας (Processing Aids):** εύκολη και αποτελεσματική ανάμιξη κατά την επεξεργασία των πλαστικών μιγμάτων.
- **Ξηραντικά μέσα (Desiccants):** περιορισμός υγρασίας, υδρόλυσης, διάβρωσης (πχ. μεταλλικές προσμίξεις).
- **Αντιδρώντα πρόσθετα (Reactive Additives):** περιορισμός των συνεπειών τυχόν προγενέστερης φθοράς, ελαχιστοποίηση προβληματικών περιοχών και αναδόμηση πολυμερικών αλυσίδων που έχουν υποστεί σχάση.
- **Χρωστικές (Colorants):** επικάλυψη φθορών από ξένες προσμίξεις, βελτίωση της εμφάνισης και ομοιόμορφος αναχρωματισμός των τελικών προϊόντων που μπορεί να προέρχονται από ποικιλόχρωμα μίγματα.

Σε τελική ανάλυση, η χρήση προσθέτων κατά την ανακύκλωση εμφανίζει συχνά, ένα μεγάλο μειονέκτημα και αυτό είναι η αύξηση του κόστους της συνολικής διεργασίας. Το κόστος ενίσχυσης και σταθεροποίησης των ανακυκλωμένων προϊόντων, πολλές φορές μπορεί να ξεπερνά κατά πολύ, το κόστος της συλλογής και επεξεργασίας τους, αλλά ακόμα και το κόστος της παραγωγής των αντίστοιχων παρθένων προϊόντων. Συνεπώς, κατά τον σχεδιασμό των διεργασιών ανακύκλωσης είναι σημαντικό να λαμβάνονται υπόψη όλες οι επιμέρους παράμετροι, τόσο οι τεχνολογικές, όσο και οι οικονομικές. Βέβαια, το γεγονός ότι η σύγχρονη αγορά έχει ανάγκη από υψηλής αξίας ανακυκλωμένα προϊόντα, τα οποία θα είναι εξίσου, φιλικά προς το περιβάλλον, αντισταθμίζει σταδιακά τους περιοριστικούς παράγοντες [2][9].



## Βιβλιογραφία

- [1] Recycle Coach. "7+ Revealing Plastic Waste Statistics". Available at: <https://recyclecoach.com/resources/7-revealing-plastic-waste-statistics-2021/>
- [2] Kutz M. (2017). "Applied plastics engineering handbook. Processing and Materials". 1<sup>st</sup> edition. Boston: MA. pp. 201-203.
- [3] Truthful O. et al. "Our Blog Environmental Claims: Time to be Truthful". Planet Friendly Packaging. Available at: <https://www.planetfriendlypackaging.com.au/2020/10/environmental-claims-time-to-be-truthful/>
- [4] Επιμέλεια Βουγιούκα Ν. Σ. Κορρές Δ. Μ. (2020). «Μηχανική παραγωγής πολυμερικών υλικών: Οδηγός εργαστηριακών ασκήσεων». Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα.
- [5] Karian H. (1999). "Handbook of polypropylene and polypropylene composites". New York: Marcel Dekker Inc. pp.15-25.
- [6] Grandviewresearch.com. (2020). "Post-consumer Recycled Plastics Market Size Report, 2027". Available at: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/post-consumer-recycled-plastics-market>
- [7] Maier C. Calafut T. (2001). "Polypropylene. The Definitive User's Guide and Databook". Norwich, N.Y: Plastics Design Library.
- [8] Brems A. et al. (2013). "Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route". Nat Sci, 05(06), pp.695-704.
- [9] Καρτάλης Χ. (2001). «Ανακύκλωση πλαστικών υλών, Εφαρμογή Ανάτηξης/Ανασταθεροποίησης σε απορρίμματα πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου». Ε.Μ.Π. Αθήνα.

### 3.1. Εισαγωγή στα πρόσθετα

Η παραγωγή εμπορικά αξιοποιήσιμων πολυμερών δεν μπορεί να θεωρηθεί πλήρης δίχως την αριστοποίηση και σταθεροποίηση των επιμέρους ιδιοτήτων τους, έτσι ώστε να πληρούν πάντοτε τις απαραίτητες ποιοτικές προδιαγραφές (standards). Στον σκοπό αυτό αποσκοπεί όπως προαναφέρθηκε και η χρήση συμπληρωματικών «**προσθέτων**». Τα πρόσθετα είναι ενώσεις, οι οποίες αναλόγως της χημικής τους σύνθεσης, μπορούν να επηρεάσουν με ποικίλους τρόπους ένα πολυμερικό υλικό. Αναλυτικότερα, έχουν την ικανότητα να σταθεροποιήσουν ή/και να ενισχύσουν τις επιμέρους ιδιότητές του και κατά συνέπεια, να συμβάλλουν στην ομαλή επεξεργασία-μορφοποίησή του, να αυξήσουν την λειτουργικότητα και απόδοσή του και ταυτοχρόνως να καθυστερήσουν την γήρανσή του (ageing) [1].

Η ενσωμάτωση των προσθέτων ως διεργασία εξαρτάται από κάποιες παραμέτρους, όπως ενδεικτικά από [2]:

- Τη μορφή και τα θερμοπλαστικά χαρακτηριστικά του παρθένου πολυμερούς
- Τα φυσικά χαρακτηριστικά και την αναλογία του προσθέτου στο τελικό μίγμα
- Τον απαιτούμενο βαθμό διασποράς ή διάλυσης του προσθέτου στο μίγμα
- Την απαιτούμενη μορφή του παραγόμενου δείγματος (πχ. σκόνη, διάλυμα κα.)

Γενικά, οι βασικές τεχνικές ενσωμάτωσης προσθέτων είναι: η διάλυση, η αιώρηση, η ανάμιξη παχύρευστων υγρών, η ανάμιξη τήγματος και η ανάμιξη στερεών. Όσον αφορά όμως τα θερμοπλαστικά πολυμερή, όπως και το πολυπροπυλένιο, οι τεχνικές που αξιοποιούνται είναι οι δύο τελευταίες και μάλιστα, διεξάγονται με την σειρά που δίνεται ακολούθως [1][2]:

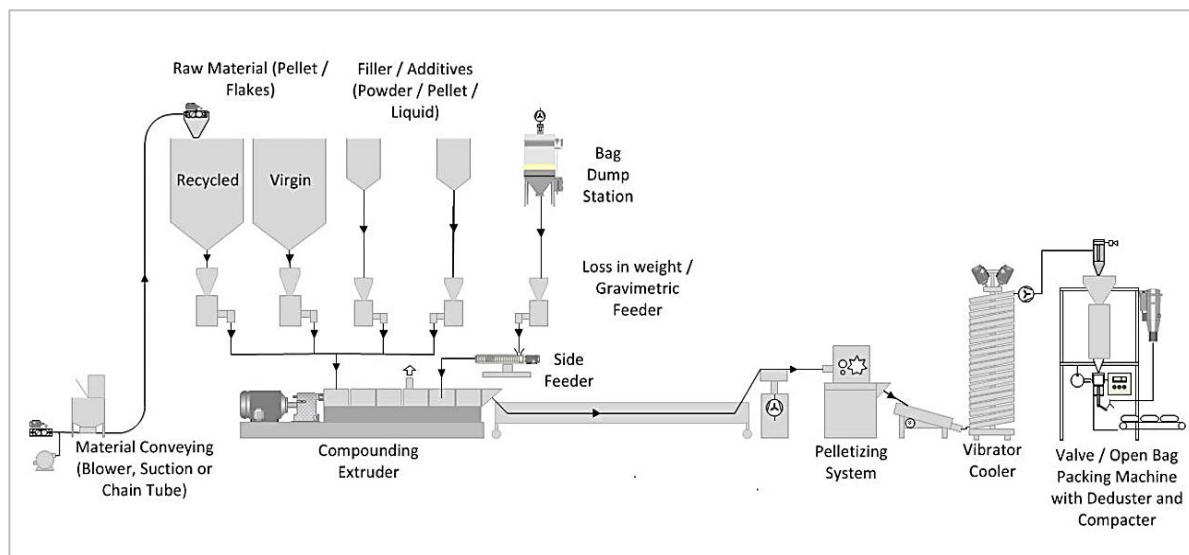
#### 1. Προανάμιξη ή Ανάμιξη Στερεών

Η προανάμιξη αναφέρεται σε μια πρώτη διασπορά των στερεών συστατικών του μίγματος πολυμερούς-προσθέτου, με στόχο την μείωση του κινδύνου εμφάνισης συσσωματωμάτων και άρα, την επίτευξη καλής ομοιογένειας. Η προανάμιξη μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο χειροκίνητα (σε εργαστηριακής ή πιλοτικής κλίμακας αναμίξεις), όσο και με χρήση κάποιου αναμικτήρα (πχ. αναμικτήρα με σιγμοειδείς βραχίονες/ με ταινίες, ταχυαναμικτήριο κα.) σε βιομηχανική κλίμακα.

#### 2. Ανάμιξη Τήγματος

Η τήξη εξασφαλίζει την ανάμιξη σε μοριακό επίπεδο και είναι το στάδιο που επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη ομοιογένεια όσον αφορά τη διασπορά του προσθέτου στο τελικό μίγμα. Στα συστήματα ανάμιξης τήγματος ανήκει ο δικόχλιος εκβολέας, ο εσωτερικός αναμικτήρας και ο κυλινδρόμυλος.

Στην Εικόνα 11 φαίνεται σχηματικά, η συνολική διεργασία ενσωμάτωσης προσθέτων, όπως διεξάγεται στις περισσότερες βιομηχανικές μονάδες παραγωγής πολυμερών [3]:



**Εικόνα 11. Βιομηχανική διεργασία ενσωμάτωσης προσθέτων στα πολυμερή**

Στον τομέα των υλικών εντοπίζονται διάφορες κατηγορίες προσθέτων, καθεμία από τις οποίες εξυπηρετεί ένα συγκεκριμένο σκοπό στην αριστοποίηση των πολυμερικών τελικών προϊόντων. Κάποιες από τις σημαντικότερες κατηγορίες είναι οι εξής [4]:

- **Αντιοξειδωτικά πρόσθετα (Antioxidants):** αποφυγή υποβάθμισης του υλικού μέσω οξείδωσης.
- **Αντιστατικά πρόσθετα (Antistatic agents):** αύξηση επιφανειακής αγωγιμότητας και μείωση της πιθανότητας δημιουργίας σπινθήρα.
- **Σταθεροποιητές ακτινοβολίας (Light stabilizers):** προστασία από φωτο-οξείδωση, πχ. λόγω υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας.
- **Λιπαντικά (Lubricants):** μείωση ιξώδους στη ρευστή φυσική κατάσταση και διευκόλυνση μορφοποίησης.
- **Αντιμικροβιακοί παράγοντες (Antimicrobials):** προστασία από την ανάπτυξη μικροοργανισμών.
- **Παράγοντες πυρήνωσης (Nucleating agents):** δημιουργία θέσεων έναρξης κρυστάλλωσης, βελτίωση διαύγειας και μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων για διευκόλυνση της επεξεργασίας και μορφοποίησης.
- **Ενισχυτικά μέσα (Reinforcing agents):** βελτίωση της αντοχής και ακαμψίας.
- **Αντιόξινα (Acid scavengers/ antacids):** εξουδετέρωση των όξινων υπολειμμάτων καταλυτών.

- **Απενεργοποιητές μετάλλων (Metal deactivators):** απενεργοποίηση μετάλλων από υπολείμματα καταλυτών ή/και ακαθαρσιών, ακόμα και από επαφή με χαλκό πχ. σύρματα, καλώδια.
- **Αντιπυρικά (Flame retardants):** μείωση της πιθανότητας ανάφλεξης.
- **Παράγοντες ολίσθησης (Slip agents):** παροχή επιφανειακής λίπανσης και μείωση του συντελεστή τριβής του υλικού.
- **Χρωστικές ή Πήγματα (Colors or Pigments):** χρωματισμός του υλικού.
- **Πλαστικοποιητές (Plasticizers):** μεταβολή χαρακτηριστικών μορφοποίησης υλικού.
- **Διογκωτικοί/ αφριστικοί παράγοντες (Blowing/foaming agents):** σχηματισμός αερίου κατά την επεξεργασία του υλικού, μέσω μείωσης της πυκνότητας.



Εικόνα 12. Πρόσθετο της εταιρίας Polyrocks Chemical με πολυχρηστική δράση

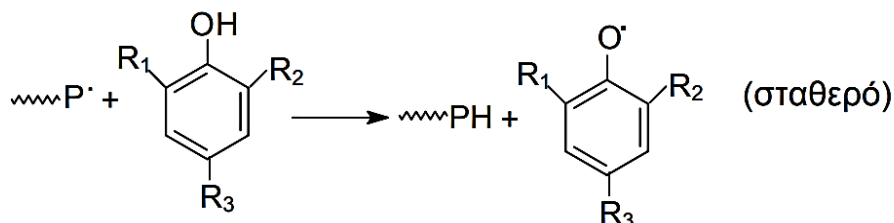
Συμπληρωματικά, αξίζει να αναφερθεί ότι τα εμπορικά πρόσθετα είναι συνήθως έτσι κατασκευασμένα, ώστε να εξυπηρετούν παραπάνω από μία λειτουργίες στο τελικό προϊόν. Με άλλα λόγια, διατίθενται ως «πακέτα» προσθέτων, τα οποία εξυπηρετούν στη διασφάλιση όλων των επιθυμητών ποιοτικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων προς αναβάθμιση και σταθεροποίηση των υλικών, σύμφωνα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται. Παραδειγματικά, το πρόσθετο της Εικόνας 12 είναι προϊόν της Polyrocks Chemical και έχει ως στόχο τη διασφάλιση χημικής σταθερότητας, την προστασία από την UV-ακτινοβολία και επιπλέον, αντιπυρικές ιδιότητες [5].

### 3.2. Αντιοξειδωτικά πρόσθετα

Ο ρόλος των αντιοξειδωτικών προσθέτων είναι η σταθεροποίηση ενός πολυμερούς, μέσω περιορισμού του φαινομένου της (αυτο)οξειδωσής του. Η λειτουργία αυτή επιτυγχάνεται με δέσμευση τόσο των σχηματιζόμενων ελευθέρων ριζών, όσο και των ασταθών προϊόντων οξειδωσης, τα οποία μετατρέπουν σε σταθερές ενώσεις. Αν και η ακριβής δράση των αντιοξειδωτικών είναι πολύπλοκη, με στόχο τη καλύτερη κατανόησή της, τα αντιοξειδωτικά διακρίνονται σε δυο βασικές κατηγορίες [2][6]:

#### A. Πρωτογενή αντιοξειδωτικά ή καθαριστές ελευθέρων ριζών (radical scavengers)

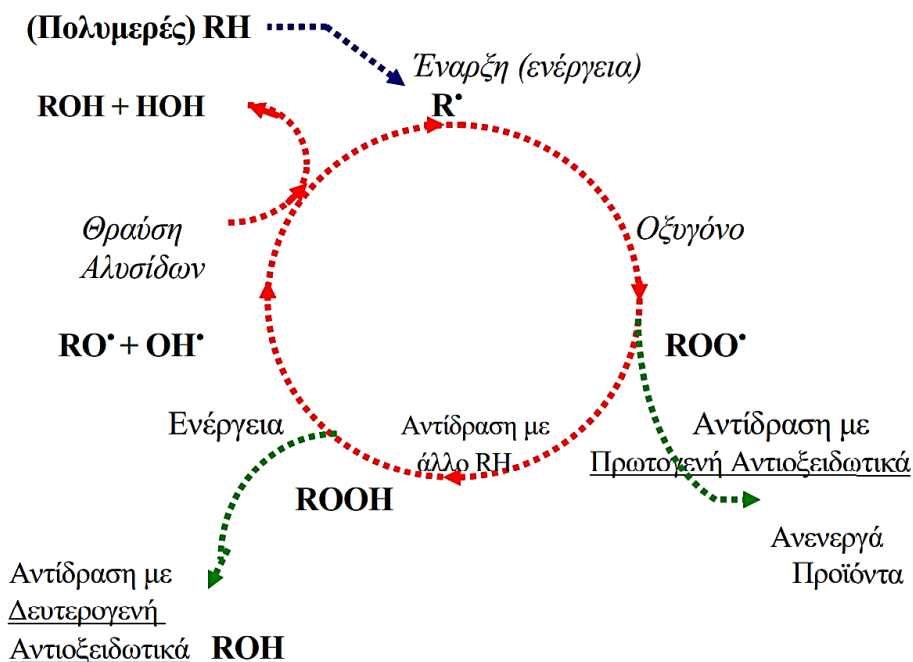
Τα πρωτογενή αντιοξειδωτικά πρόσθετα συνίστανται κατά κύριο λόγο, από στερικά παρεμποδισμένες φαινόλες ή από αρωματικές αμίνες και υδροξυλαμίνες. Η δράση τους επικεντρώνεται στην άμεση και ταχεία αντίδραση με τις σχηματιζόμενες υπεροξειδικές ελεύθερες ρίζες (ROO<sup>\*</sup>). Τα προϊόντα της αντίδρασης αυτής όμως, δεν παρουσιάζουν περαιτέρω δραστηριότητα, καθώς σταθεροποιούνται με συντονισμό, είτε διμερίζονται με άλλα συστατικά (Εικόνα 13). Προσφέροντας έτσι, λοιπόν, στις υπεροξειδικές ρίζες τη δυνατότητα ευκολότερης απόσπασης ατόμου υδρογόνου, οι πολυμερικές αλυσίδες επιστρέφουν ακολούθως στην αρχική τους μορφή, χωρίς υποβάθμιση του μοριακού τους βάρους, μέχρις ότου το αντιοξειδωτικό πρόσθετο εξαντληθεί πλήρως.



Εικόνα 13. Δράση πρωτογενών αντιοξειδωτικών [2]

#### B. Δευτερογενή αντιοξειδωτικά ή διασπαστές υδροϋπεροξειδικών (hydroperoxide decomposers)

Τα δευτερογενή αντιοξειδωτικά πρόσθετα είναι οργανικές ενώσεις φωσφορικής ή θειοαιθερικής βάσης. Κύρια δράση τους είναι η διάσπαση των σχηματιζόμενων υδροϋπεροξειδικών μέσων (ROOH) προς σχηματισμό αδρανών καρβονυλικών προϊόντων, δηλαδή πλήρως απελευθερωμένων από ελεύθερες ρίζες. Πάντοτε αξιοποιούνται σε συνδυασμό με τα πρωτογενή αντιοξειδωτικά και η συνεργιστική δράση τους παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 4:



Σχήμα 4. Δράση των αντιοξειδωτικών στον κύκλο οξείδωσης [6]

Κάποιες επιπρόσθετες λειτουργίες των δευτερογενών αντιοξειδωτικών προσθέτων μπορεί να είναι ακόμα, η παράταση του χρόνου ζωής των πρωτογενών αντιοξειδωτικών και η χρονική καθυστέρηση εμφάνισης χρωματισμού στο πολυμερές (Εικόνα 14). Αναλυτικότερα για τον χρωματισμό των πολυμερών, όπως παρατηρείται συχνά, η χρήση πρωτογενών αντιοξειδωτικών οδηγεί στον σχηματισμό των οργανικών ενώσεων που είναι γνωστές ως κινόνες. Οι κινόνες είναι οξειδωμένα παράγωγα αρωματικών ενώσεων και συγκεκριμένα, αυτών των ενώσεων που συγκροτούν τα ίδια τα πρωτογενή αντιοξειδωτικά, όπως των φαινολών. Τα δευτερογενή αντιοξειδωτικά, παρασκευάζονται έτσι ώστε να καθυστερούν μεταξύ άλλων, τον σχηματισμό κινόνων, καθυστερώντας παράλληλα, τον χαρακτηριστικό κιτρινωπό χρωματισμό του υλικού πολυμερούς [4][7][8].



Εικόνα 14. Χαρακτηριστικό κιτρίνισμα υλικού πλαστικού πληκτρολογίου μετά από ορισμένο χρόνο ζωής



Δευτερογενή αντιοξειδωτικά φωσφορικής βάσης δεν χρησιμοποιούνται ποτέ σε συνδυασμό με άλλα θειικής βάσης, καθώς αντιδρούν μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό συνιστά σημαντικό πρόβλημα, όσον αφορά την αξιοποίηση υλικών προερχόμενων από ανακύκλωση, καθώς η ανάμιξη υλικών με υπολείμματα και των δύο αυτών τύπων δευτερογενών αντιοξειδωτικών είναι σχεδόν αναπόφευκτη. Σαν μια λύση, επιλέγεται σε αυτές τις περιπτώσεις, η χρήση περίσσειας ενός από τους δύο τύπους δευτερογενούς αντιοξειδωτικού προσθέτου, ώστε να επιτευχθεί μεγάλη διάρκεια χρήσης και κατά τον δεύτερο κύκλο ζωής του ανακυκλωμένου υλικού [7].

Καθώς, όπως προαναφέρθηκε, το πολυπροπυλένιο είναι ευαίσθητο στην οξείδωση, κατά τη βιομηχανική παραγωγή του απαιτούνται υψηλά -συγκριτικά με αυτά άλλων πολυολεφινών- ποσοστά περιεκτικότητας σε αντιοξειδωτικά πρόσθετα, τα οποία μπορεί να φτάνουν στο 0,25-0,50%. Η επιλογή των κατάλληλων αντιοξειδωτικών προσθέτων για την εκάστοτε παραγωγική διαδικασία ωστόσο, εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους. Συγκεκριμένα, εξαρτάται από τις ποιοτικές προδιαγραφές που πρέπει να πληροί το τελικό πολυμερικό προϊόν, καθώς και από τα επιμέρους ποιοτικά χαρακτηριστικά του ίδιου του προσθέτου (πχ. τη φυσική του κατάσταση, ρεολογικά χαρακτηριστικά, υδροσκοπικότητα, πτητικότητα, οσμή και χρώμα), που επηρεάζουν άμεσα, διεργασίες όπως η ανάμιξη, η μετεπεξεργασία και μορφοποίηση του πολυμερούς. Η ποσοτική αναλογία μεταξύ όλων των αντιοξειδωτικών που αξιοποιούνται είναι επίσης μια σημαντική λεπτομέρεια, κατά τον σχεδιασμό της διεργασίας ανάμιξης με το πολυμερές. Στην σύγχρονη αγορά αντιοξειδωτικών προσθέτων ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, οι προμηθευτές έχουν καταφέρει να παρασκευάσουν εξειδικευμένα «πακέτα» αυτών, δηλαδή μίγματα προσθέτων που η χρήση του καθενός να εξυπηρετεί στην παραγωγή υλικών προοριζόμενων για πολύ συγκεκριμένες εφαρμογές [4].

### 3.2.1. Συνθετικά αντιοξειδωτικά

Με τον όρο «συνθετικά» χαρακτηρίζονται όλα τα πρόσθετα -αντιοξειδωτικά και μη- που προκύπτουν μέσω χημικής σύνθεσης σε κάποιο εργαστήριο ή βιομηχανικά. Μέχρι και σήμερα, τα συνθετικά αντιοξειδωτικά απαντώνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, καλύπτοντας το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας αγοράς, συγκριτικά με τα ανερχόμενα «φυσικά» αντιοξειδωτικά, για τα οποία γίνεται λόγος παρακάτω. Μερικά από τα πιο γνωστά και δημοφιλή, συνθετικά αντιοξειδωτικά πρόσθετα είναι τα εξής:

- **Irganox 1010**

Πρόκειται για ένα πρωτογενές αντιοξειδωτικό πρόσθετο αποτελούμενο από στερικά παρεμποδισμένες φαινόλες. Το εν λόγω πρόσθετο είναι άοσμο, χημικά σταθερό υπό την επίδραση του φωτός και σε αντίθεση με πολλά άλλα πρωτογενή αντιοξειδωτικά, διακρίνεται από εξαιρετική ικανότητα διατήρησης του χρώματος. Γενικά, εμφανίζει συμβατότητα με τα περισσότερα οργανικά υποστρώματα (πλαστικά, ελαστομερή, συνθετικές ίνες, ακόμα και με διάφορα λίπη, έλαια και κεριά), τα οποία προστατεύει αποτελεσματικά, από την θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση [9].

- **Irganox 1076**

Πρόκειται για ένα πρωτογενές αντιοξειδωτικό πρόσθετο αποτελούμενο από στερικά παρεμποδισμένες φαινόλες, το οποίο εμφανίζει πολλά κοινά στοιχεία με το Irganox 1010. Οι βασικές διαφορές τους αφορούν κυρίως, τις επιμέρους φυσικές ιδιότητές τους (πχ. το Irganox 1076 έχει χαμηλότερο σημείο τήξης, διαφορετικά ποσοστά διαλυτότητας στους κοινούς διαλύτες κλπ.), ενώ και τα δύο επιλέγονται συχνά για χρήση σε συνδυασμό με το Irgafos 168 ή το Irgafos FS042 [10].

- **Irgafos 168**

Πρόκειται για ένα φωσφορικής βάσης, δευτερογενές αντιοξειδωτικό πρόσθετο, το οποίο συμβάλλει στην προστασία και σταθεροποίηση των υλικών κατά την επεξεργασία. Η οργανοφωσφορική αυτή ένωση είναι υδρολυτικά σταθερή, δηλαδή εξαιρετικά ανθεκτική στην υδρόλυση και εμφανίζει χαμηλή πτητικότητα. Βασικότερος ρόλος της είναι η προστασία του πολυμερικού υλικού από την οξειδωση λόγω θερμικής και μηχανικής καταπόνησης, η προστασία του από τον αποχρωματισμό, αλλά και από μεταβολές των φυσικών ιδιοτήτων που μπορεί να προκληθούν λόγω έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες [11].

- **Άλας ασβεστίου στεατικού οξέος (Calcium Stearate)**

Πρόκειται για το καρβοξυλικό άλας του ασβεστίου, το οποίο κατατάσσεται στα πρωτογενή αντιοξειδωτικά. Η εν λόγω χημική ένωση μπορεί να εξυπηρετεί ποικίλες λειτουργίες και εφαρμογές στον τομέα των υλικών και όχι μόνο. Όσον αφορά τα πλαστικά υλικά και δη τις πολυολεφίνες όμως, το στεατικό ασβέστιο συνιστά ένα αποτελεσματικό σταθεροποιητικό μέσο. Εκτός από σταθεροποίηση μεγάλης διάρκειας, προσφέρει ακόμα, βελτιωμένη οπτική διαφάνεια και διατήρηση του επιθυμητού χρωματισμού του υλικού, χαμηλή εμφάνιση του φαινομένου της μετανάστευσης και εξαιρετική προστασία από τις εκάστοτε επικρατούσες, περιβαλλοντικές συνθήκες. Το ίδιο το πρόσθετο εμφανίζει καλή θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλή πτητικότητα, ενώ συχνά εξυπηρετεί και ως λιπαντικό κατά τις διεργασίες έγχυσης και εκβολής [6][12].

### 3.2.2. Μετανάστευση προσθέτων

Η **Μετανάστευση (Migration)** είναι το φαινόμενο, το οποίο αναφέρεται στην τάση των οργανικών ή/και ανόργανων προσθέτων να απομακρύνονται από τα υλικά στα οποία έχουν ενσωματωθεί, μεταβαίνοντας σε νέα περιβάλλοντα πχ. αέρα, στο νερό ή το έδαφος/υπέδαφος [2]. Γενικά, το φαινόμενο είναι πιθανό να λάβει χώρα σε οποιαδήποτε φάση του κύκλου ζωής ενός υλικού (πχ. κατά την διάρκεια χρήσης του, μετά από ποιοτική υποβάθμιση ή γήρανση, μετά από την απόρριψή του κ.) και μπορεί να αφορά οποιαδήποτε από τις γνωστές κατηγορίες προσθέτων [13].



Τόσο ο σχεδιασμός, όσο και μία γενική αξιολόγηση της ποιότητας των προσθέτων γίνονται βάσει κριτηρίων που σχετίζονται άμεσα με το φαινόμενο μετανάστευσης. Ο λόγος έγκειται στο γεγονός ότι αυτό μπορεί να εμφανίσει αρνητικές επιπτώσεις όσον αφορά την απόδοση-αποδοτικότητα, αλλά ακόμα και την ασφάλεια κατά την χρήση, απόρριψη ή/ και ανακύκλωση των υλικών. Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί ότι σε μερικές περιπτώσεις, η μετανάστευση συνιστά μία τεχνητή, πλήρως επιθυμητή διαδικασία, όπως πχ. στην περίπτωση παρασκευής φαρμάκων προς ελεγχόμενη αποδέσμευση των δραστικών ουσιών ή στη περίπτωση παραγωγής αντιστατικών προσθέτων (antistatic agents), τα οποία πρέπει να μεταβούν στην επιφάνεια του υλικού, προκειμένου να δράσουν αποτελεσματικά. Όπως προαναφέρθηκε όμως, το φαινόμενο εμφανίζει κυρίως, αρνητικές επιπτώσεις, οι οποίες μέχρι και σήμερα, κλιμακώνονται σε όλο και πιο σοβαρά οικονομικά, κοινωνικά και περιβαλλοντικά προβλήματα.

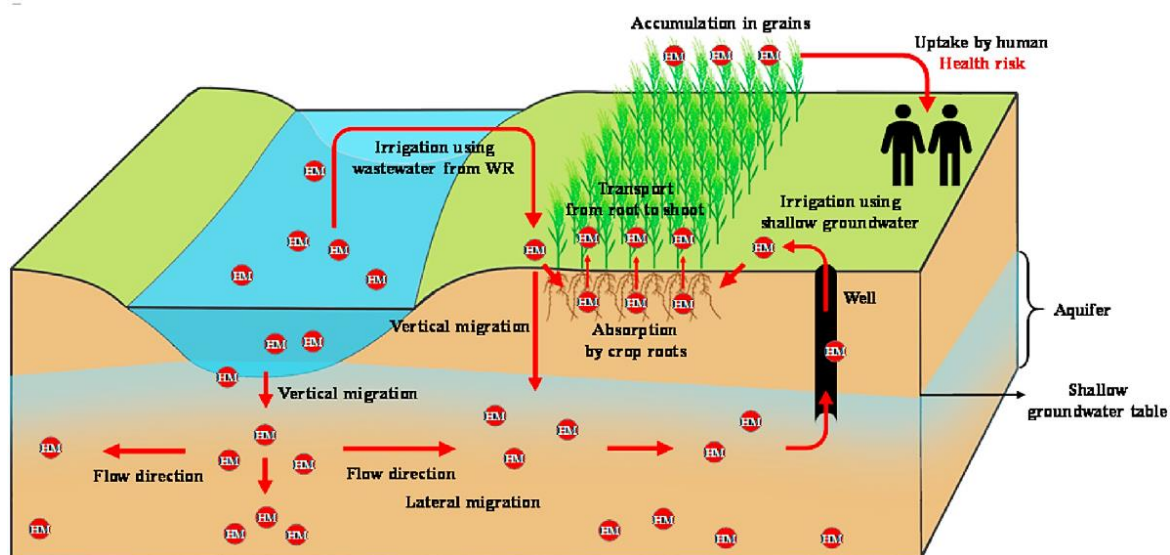
Αναλυτικότερα, η μετανάστευση προσθέτων, πέραν από την υποβάθμιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών και της αποδοτικότητας του υλικού από το οποίο και απομακρύνονται, είναι πολύ πιθανό να επηρεάσει σε δεύτερο στάδιο, την υγεία του ανθρώπου, όσο και άλλων βιολογικών οργανισμών, καθώς επίσης και να αλλοιώσει οικοσυστήματα πάσης φύσεως. Συγκεκριμένα, μετά την αποδέσμευση, τα πρόσθετα εμφανίζουν μεγάλη ευκολία εισχώρησης στο πόσιμο νερό (πχ. μέσω πλαστικών αγωγών) και στα φυσικά ύδατα (πχ. ρύπανση από πλαστικά, συμπεριλαμβανομένων των προσθέτων), στις τροφές (πχ. από τις πλαστικές συσκευασίες), στο έδαφος και το υπέδαφος (πχ. μετά από απόρριψη σε χωματερές), αλλά και στην ατμόσφαιρα (πχ. μικρο-/νανο- σωματίδια καύσης).

Οι κυριότερες παράμετροι από τις οποίες εξαρτάται η εμφάνιση, αλλά και η διάσταση του φαινομένου μετανάστευσης προσθέτων είναι συνοπτικά, οι ακόλουθες [2][14]:

- Η **συμβατότητα** προσθέτου-πολυμερούς πχ. τα πρόσθετα δεν είναι πάντοτε χημικά ενσωματωμένα στα πολυμερή, αλλά η ανάμιξη έχει γίνει με φυσικές διεργασίες, λόγω μη συμβατότητας. Εξαίρεση αποτελούν τα οργανικής φύσεως πρόσθετα, όπως πχ. οι επιβραδυντές καύσης.
- Οι **φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις** προσθέτου-πολυμερούς και προσθέτου με το περιβάλλον στο οποίο παρευρίσκεται το υλικό-μήτρα υποδοχής.
- Το **μέγεθος** των μορίων του προσθέτου που επιδρά και στην κινητικότητά του πχ. μέσω διάλυσης, διάχυσης, εκχύλισης κλπ.
- Η **διαμόρφωση των αλυσίδων** και η **κρυσταλλικότητα** του πολυμερούς με το οποίο θα αναμιχθεί το πρόσθετο.
- Η **συγκέντρωση** του προσθέτου στο τελικό προϊόν.
- Οι εκάστοτε επικρατούσες **συνθήκες**, όπως η θερμοκρασία (πχ. υψηλή T επιφέρει αύξηση ρυθμού μετανάστευσης), η παρουσία ή μη O<sub>2</sub>, το pH (πχ. χαμηλό pH διευκολύνει την μετανάστευση).
- Η μορφή και το πάχος της εξωτερικής **επιφάνειας** του πολυμερούς.
- Η παρουσία τυχόν **ακαθαρσιών**.

Συμπερασματικά, ο **σχεδιασμός** ενός προσθέτου κρίνεται αποτελεσματικός, όταν το ίδιο διακρίνεται από χαμηλή τάση ατμών στις θερμοκρασίες επεξεργασίας και μορφοποίησης, από χαμηλή έως μηδενική τάση δημιουργίας συσσωματωμάτων, ιζημάτων και κρυστάλλων μέσα στη μάζα του πολυμερούς, χαμηλά έως μηδενικά ποσοστά εκχύλισης στα διάφορα υγρά με τα οποία μπορεί να έρθει σε επαφή και τέλος, γενικά μια χαμηλή έως μηδενική τάση αποδέσμευσης από την επιφάνεια του υλικού. Ωστόσο ακόμα και υπό αυτές τις συνθήκες, το φαινόμενο της μετανάστευσης συνεχίζει να παρατηρείται συστηματικά [2].

Σύγχρονες έρευνες έχουν αποδείξει ότι για τα συνθετικά αντιοξειδωτικά πρόσθετα Irganox 1010 και Irgafos 168, η μετανάστευση εξακολουθεί να είναι ακόμα και σήμερα, ένα υπαρκτό πρόβλημα. Η επικινδυνότητα έγκειται στην τοξικότητα που τα διακρίνει, όταν εμφανίζονται σε συγκεντρώσεις πάνω από κάποια όρια. Ενδεικτικά, όσον αφορά την παρουσία τους στα φυσικά ύδατα, το Irganox 1010 κρίνεται επιβλαβές για τους ζωντανούς οργανισμούς, όπως είναι τα ψάρια σε συγκεντρώσεις  $C > 100$  mg/L, για τα πλαγκτόν, όπως το *Daphnia magna*, σε  $C > 86$  mg/L και για τα χλωροφύκη (green algae) σε  $C > 100$  mg/L, ενώ το Irgafos 168 κρίνεται επιβλαβές για τα ψάρια σε  $C > 42$  mg/L, για τα πλαγκτόν σε  $C > 510$  mg/L και για τα χλωροφύκη σε  $C > 75.2$  mg/L, αντιστοίχως. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι και τα δύο πρόσθετα είναι ικανά να παρεμποδίσουν την ευεργετική δράση ειδικών βακτηρίων (sewage bacteria) που αξιοποιούνται στις μεθόδους καθαρισμού του νερού (water treatment), αν βρεθούν σε συγκεντρώσεις άνω των 100 mg/L [13][14].



Εικόνα 15. Μετανάστευση μεταλλικών ενώσεων μέσα στα φυσικά οικοσυστήματα και πρόσληψη από τον άνθρωπο [15]

Μεταξύ όλων των χημικών στοιχείων που μπορεί να περιλαμβάνουν όμως τα πρόσθετα, είναι γεγονός πως ο μεγαλύτερος προβληματισμός βρίσκεται γύρω από τα μέταλλα, όπως πχ. τα Cd, Pb, Sb και Sn. Πρόκειται για ιδιαίτερος τοξικά στοιχεία, τα οποία σε πρώτη ανάλυση είναι πιθανό να υποβαθμίσουν το ίδιο το υλικό, αν και εφόσον απελευθερωθούν από αυτό, μέσω κατάλυσης οξειδωτικών αντιδράσεων ή σχηματισμού προ-οξειδωτικών (pro-oxidants), όπως τα μεταλλικά άλατα και οξείδια πχ.  $Fe_2O_3$ ,  $Cu_xO$ ,  $ZnO$ . Η μεγαλύτερη ανησυχία όμως, έγκειται στο γεγονός ότι τα μέταλλα, αν φτάσουν να μεταβούν στο περιβάλλον, είναι ικανά να επιμολύνουν ανεπανόρθωτα τα φυσικά οικοσυστήματα και λόγω της τοξικότητας που τα διακρίνει, να βλάψουν περαιτέρω, την υγεία βιολογικών οργανισμών. Όσον αφορά τον ίδιο τον άνθρωπο, η πρόσληψη μετάλλων πχ. μέσω του πόσιμου νερού ή των τροφών, είναι πιθανό να οδηγήσει άμεσα ή μακροχρόνια, σε θέματα υγείας, όπως ο καρκίνος, ακόμα και σε μεταβολές του DNA [14].

Επομένως, η ανάγκη για περιορισμό του φαινομένου της μετανάστευσης προσθέτων όσο και για έλεγχο των επιπτώσεων του, είναι αδιαμφισβήτητη. Υπό αυτό το πρίσμα, κατά τον σχεδιασμό των εμπορικών προσθέτων, λαμβάνονται υπόψη τα "worst case scenarios". Γνωρίζοντας όλα τα πιθανά καταστροφικά σενάρια, δηλαδή έχοντας μια πρώτη πρόβλεψη των επιπτώσεων, είναι εφικτό να ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα και για την πρόληψή τους. Με αυτόν τον τρόπο, προκύπτουν εν τέλει, οι «ποιοτικές προδιαγραφές» για τα πρόσθετα, ανά υλικό υποδοχής και προοριζόμενη εφαρμογή.

Σε κάθε περίπτωση βέβαια, πρέπει να σημειωθεί ότι ο βέλτιστος τρόπος αποφυγής των αρνητικών συνεπειών του φαινομένου είναι άλλος και συγκεκριμένα, είναι ο σχεδιασμός εξολοκλήρου νέων, καινοτόμων προσθέτων, με χρήση φιλικών προς το περιβάλλον, χημικών ενώσεων και πράσινων τεχνολογιών παραγωγής (eco-design of products). Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων προϊόντων συνιστούν τα «φυσικά αντιοξειδωτικά πρόσθετα», τα οποία σήμερα, κερδίζουν όλο και μεγαλύτερο έδαφος στον επιστημονικό, τεχνολογικό και εμπορικό χώρο [14].

### 3.2.3. Φυσικά αντιοξειδωτικά

Τα φυσικά αντιοξειδωτικά υπήρχαν ανέκαθεν στο φυσικό περιβάλλον και τις τροφές του ανθρώπου, αλλά μόνο τα τελευταία χρόνια εξετάζεται η αξιοποίησή τους στον τομέα των υλικών, ως μέσα σταθεροποίησης και αντιοξειδωτικής προστασίας. Η αποτελεσματικότητά τους για τα διάφορα υλικά και τις επιμέρους εφαρμογές τους είναι ακόμα υπό διερεύνηση, ωστόσο η συστηματική χρήση τους εμφανίζει αυξητική τάση. Ενδεικτικά, το μερίδιό τους στη σύγχρονη, παγκόσμια αγορά αντιοξειδωτικών προσέγγιζε σχεδόν το 40% για το έτος 2020 [16].

Η πλειοψηφία φυσικών αντιοξειδωτικών συγκαταλέγεται στα πρωτογενή πρόσθετα, αφού πρόκειται για φαινολικές ενώσεις, όπως πχ. ταννίνες (tannins), τοκοφερόλες (tocopherols) και διάφορα φλαβονοειδή (flavonoids). Φυσικά αντιοξειδωτικά που να κατατάσσονται στα δευτερογενή πρόσθετα υφίστανται, αλλά η μελέτη τους από τον σύγχρονο επιστημονικό χώρο είναι περιορισμένη. Ενδεικτικά παραδείγματα αυτών όμως, είναι ορισμένες φυτικές ενώσεις σουλφιδικής βάσης (sulfur-based) και οι κυκλοδεκτρίνες (cyclodextrins) [17].

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν τα φυσικά αντιοξειδωτικά πρόσθετα είναι ότι εκτός από το γεγονός ότι μπορούν να εξαχθούν από πληθώρα φυσικών πηγών, συνιστούν εξολοκλήρου, πράσινα και οικολογικά προϊόντα. Επιπλέον, στην περίπτωση που εξαγονται από υπολειμματικές πηγές ή απορρίμματα προϊόντων που έχουν πραγματοποιήσει ήδη έναν πρώτο κύκλο ζωής (residues), τότε η χρήση τους σε έναν δεύτερο πλέον κύκλο ζωής, εξυπηρετεί τους σκοπούς της οικολογικής, κυκλικής οικονομίας. Ενδεικτικά παραδείγματα είναι τα υπολείμματα σταφυλιών της παραγωγής κρασιού (οινοποιία), τα υπολείμματα από τομάτες κατά την παραγωγή τοματοπολτού, τα φύλλα ελιάς που απορρίπτονται κατά την ελαιοπαραγωγή και τα υπολείμματα της παραγωγής του ροφήματος του καφέ (spent coffee). Πρωτογενής πηγές φυσικών αντιοξειδωτικών, οι οποίες έχουν διερευνηθεί σήμερα και αξίζει να αναφερθούν επίσης, είναι: τα κρεμμύδια, τα φύλλα από τσάι, τα φουντούκια και τα κάστανα, το μέλι, τα εσπεριδοειδή, το τζίντζερ και διάφορα πιπέρια [18][19].



Εικόνα 16. Πηγές φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων [20]

Όπως είναι γνωστό, όλα τα παραπάνω φυτικά προϊόντα αποτελούνται από ενώσεις με μηδενικά ποσοστά τοξικότητας, δηλαδή φιλικές προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο, προερχόμενες από ανανεώσιμες πηγές και πλήρως βιοαποικοδομήσιμες. Παρά το γεγονός ότι τα πρόσθετα που προέρχονται από φυτικές και πόσο μάλλον, από υπολειμματικές πηγές, δεν εμφανίζουν πάντοτε την ίδια ομοιογένεια και κατά συνέπεια, τον ίδιο βαθμό δραστηριότητας στο σύνολο της μάζας τους, έχει αποδειχθεί ότι είναι ωστόσο, ικανά να αποφέρουν ανάλογα επίπεδα αποτελεσματικότητας στην σταθεροποίηση, με αυτά των συνθετικών, δίχως την απαίτηση ενσωμάτωσής τους σε υψηλότερη περιεκτικότητα. Για αυτούς τους λόγους, συμπεραίνεται ότι τα φυσικά αντιοξειδωτικά πλεονεκτούν έναντι των συνθετικών.

Η βασική αιτία, εξαιτίας της οποίας τα φυσικά πρόσθετα δεν έχουν βέβαια, μέχρι και σήμερα κυριαρχήσει στη παγκόσμια αγορά είναι η ιδιαίτερη ευαισθησία τους στις ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, στις οποίες μπορεί να εκτεθούν, τόσο κατά την ανάμιξη με τα υλικά πολυμερή, όσο και κατά τις επακόλουθες διεργασίες επεξεργασίας και μορφοποίησης. Η ευαισθησία τους αυτή οδηγεί συχνά, σε υψηλούς ρυθμούς μείωσης της δραστικότητας και της ικανότητάς τους για προστασία και σταθεροποίηση, αν όχι και σε ολική καταστροφή τους. Ένα ακόμα μειονέκτημα που εντοπίζεται σε μικρότερο βαθμό, κατά την χρήση των φυσικών αντιοξειδωτικών είναι η αδυναμία προσδιορισμού της κατάλληλης συγκέντρωσης ενσωμάτωσής τους στα υλικά, ώστε να διασφαλίζεται η μεταξύ τους συμβατότητα. Έτσι, η αποτελεσματική ανάμιξη και η αποφυγή πρόωρης μετανάστευσης των προσθέτων από τα διάφορα εμπορικά πολυμερή είναι συχνά, μια υπόθεση αρκετά δύσκολη, για την οποία η βιομηχανία δε διαθέτει ακόμα, ασφαλή πρότυπα σχεδιασμού και ποιοτικών προδιαγραφών. Βασικότερος λόγος στον οποίο οφείλεται αυτό το γεγονός είναι ότι μέχρι και σήμερα, οι υφιστάμενες έρευνες παρουσιάζουν αντικρουόμενες μεταξύ τους απόψεις και πληροφορίες επί του θέματος [19].

## Βιβλιογραφία

- [1] Natarajan S. (2015). "Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts". Processes by Dennis B. Malpass and Elliot I. Band. Mater Manuf Process 31(3), pp.379-380.
- [2] Ανδρεόπουλος Α.Γ. Ταραντίλη Π.Α. (2020). «Επεξεργασία Πολυμερών». Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα.
- [3] Intac Parts & Services. Twin Screw Extruder Systems. Available at: <https://www.intacps.com/>
- [4] Maier C. Calafut T. (1998). "Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook". 1st Edition. New York. pp. 27-29.
- [5] Polyrocks Chemical Co. Ltd. Chemical resistance & Anti-UV flame retardant PP. Available at: <https://www.polyrocks.net/v0-pp/168f1-flame-retardant-pp.html>
- [6] Επιμέλεια Βουγιούκα Ν. Σ. Κορρές Δ. Μ. (2020). «Μηχανική παραγωγής πολυμερικών υλικών: Οδηγός εργαστηριακών ασκήσεων». Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα. σελ. 97-102.
- [7] Kutz M. (2017). "Applied plastics engineering handbook. Processing and Materials". Boston: MA. pp. 201-203.
- [8] IUPAC. (1997). Compendium of Chemical Terminology, 2nd edition. (the "Gold Book"). Online corrected version: (2006-) "Quinones". Available at: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/Q05015>
- [9] BASF. Plastic Additives. IRGANOX® 1010 - Technical Datasheet. Switzerland. Available at: <https://dispersions-resins-products.basf.us/products/irganox-1010>
- [10] BASF. Polymer-additives. Irganox® 1076 (Processing Aid). Technical Datasheet. Available at: <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-basf-irganox-1076>
- [11] BASF. Polymer-additives. Irgafos® 168 (Processing Aid). Technical Datasheet. Available at: <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-basf-irgafos-168>
- [12] ADPLAST. Calcium Stearate. Available at: <https://www.adplast.pt/products-en/pvc-lubricants/calcium-stearate/>
- [13] Haider N. Karlsson S. (2000). "Kinetics of Migration of Antioxidants from Polyolefins in Natural Environments as a Basis for Bioconversion Studies". Biomacromolecules, 1(3), pp.481-487.
- [14] Hahladakis J. et al. (2018). "An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling". J Hazard Mater, 344, pp.179-199.
- [15] Yang S. et al. (2021). "Farmland heavy metals can migrate to deep soil at a regional scale: A case study on a wastewater-irrigated area in China". Environ Pollut, 281, p.116-977.
- [16] Antioxidants Market Size, Share | Global Report. Available at: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/food-antioxidants-market-100789>
- [17] Ambrogi V. et al. (2011). "Natural antioxidants for polypropylene stabilization. Polymer Degradation and Stability", 96(12), pp.2152-2158.

- [18] Samper M. et al. (2012). "The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene". J Appl Polym Sci, 129(4), pp.1707-1716.
- [19] Kirschweg B. et al. (2017). "Natural antioxidants as stabilizers for polymers". Polym Degrad Stabil, 145, pp.25-40.
- [20] LIFETREE. «Αντιοξειδωτικά, τα πολύτιμα». Available at:  
<https://www.lifetree.gr/blog/news/antiokseidotika-ta-polytima/>



### 4.1. Καφές

Η γενέθλια χώρα και τόπος προέλευσης του καφεόδεντρου (Εικόνα 17) είναι η Αιθιοπία. Πρώτη ονομασία, όπως του δόθηκε από τους Αιθίοπες ήταν "bunn". Όταν ξεκίνησε όμως, το εμπόριο με την γειτονική Αραβία, οι Άραβες αναφέρονταν σε αυτόν ως "qawha", που στα αραβικά σήμαινε «κρασί». Από αυτόν τον όρο πιστεύεται ότι προέρχεται η ονομασία του καφέ, όπως την ξέρουμε σήμερα. Το εμπόριο με τις υπόλοιπες χώρες του κόσμου δεν άργησε να ανθίσει και ήδη από τα μέσα του 17<sup>ου</sup> αιώνα, ο καφές είχε επισήμως εξαπλωθεί σε όλη την Γηραιά ήπειρο [1].



Εικόνα 17. Καφεόδεντρο, το δέντρο του καφέ

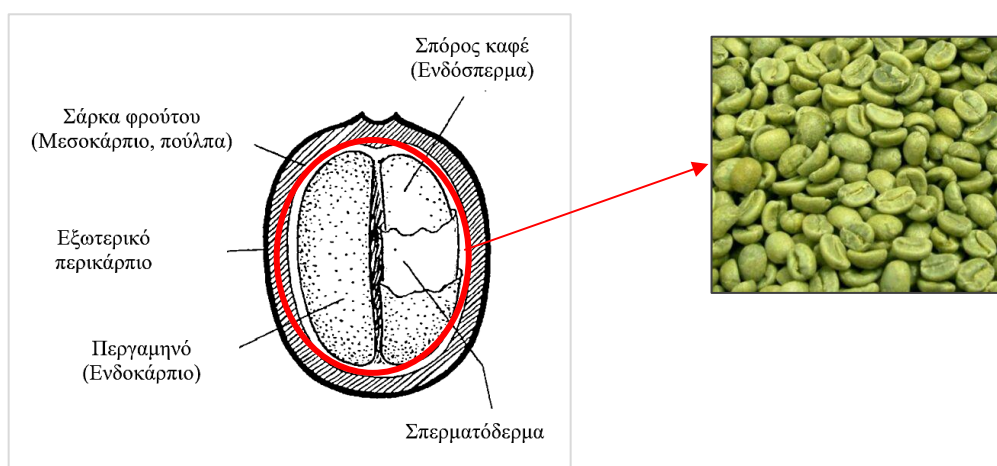
Μέχρι και σήμερα, το εμπόριο του καφέ συνεχίζει να ακμάζει, ανελλιπώς. Στατιστικές μελέτες προβλέπουν συνεχή και σταθερή αύξηση στην κατανάλωση του δημοφιλούς αυτού προϊόντος κατά 6,54 % ετησίως, έως και το έτος 2025 [2]. Αν και ο βασικός τομέας αξιοποίησης του καφέ είναι αναμφίβολα, ο τομέας ποτών και τροφίμων, η χρήση του δε περιορίζεται εκεί, καθώς οι ιδιότητές του έχουν αποδειχθεί σημαντικές, τόσο στον τομέα των καλλυντικών προϊόντων, όσο και στην φαρμακευτική [3].

Αξίζει να αναφερθεί ότι από τα 70 είδη καφέ που υφίστανται, σήμερα καλλιεργούνται κατά κύριο λόγο μόνο δύο, το *Coffea Arabica* (75% παγκόσμιας παραγωγής) και το *Coffea Canephora* ή *Robusta* (25%), ενώ σε πολύ μικρή κλίμακα (1%) εντοπίζεται και το *Coffea Liberica*. Από τα τρία αυτά είδη, οι επιμέρους ποικιλίες είναι περίπου 80, μεταξύ των οποίων ως πιο δημοφιλείς εμφανίζονται οι: *Typica*, *Maragogips*, *Bourbon* και *Mocca* από το είδος *Arabica* και *Robusta*, *Typica*, *Quillon* και *Uganda* από το είδος *Canephora*. Λόγω του ότι από το είδος *Canephora* αξιοποιείται ως επί το πλείστον, η ποικιλία *Robusta*, όλες οι επιμέρους ποικιλίες *Canephora*, εμπορικά χαρακτηρίζονται ως "Robusta" [4].



## 4.2. Μακροσκοπικά χαρακτηριστικά καφέ

Στα πλαίσια της *Βοτανικής Μορφολογίας*, το καφεόδεντρο προέρχεται από το γένος "Coffea" και ανήκει στην οικογένεια ανθοφόρων δέντρων "Rubiaceae". Το φρούτο-καρπός του (Εικόνα 18) αποτελείται από έναν πράσινο εξωτερικό φλοιό, ο οποίος ωριμάζοντας αποκτά βαθυκόκκινο-ιώδες χρώμα και εμπεριέχει το μεσοκάρπιο, την πούλπα και τον πυρηνόκαρπο κόκκο. Ο πυρηνόκαρπος κόκκος αποτελείται από δύο ελλειπτικά ημισφαιρίδια, καθένα από τα οποία περιβάλλεται από ένα ασημένιο-κιτρινωπό, διαφανές δέρμα, το σπερματόδερμα (silverskin). Το δυνατό και ινώδες ενδοκάρπιο ή περγαμινό (parchment), χωρίζει και καλύπτει τα δύο ημισφαίρια. Κάποιες φορές, το 10-15% των καρπών αποτελείται ακόμα, από ένα σφαιρικό κόκκο, τον επονομαζόμενο reaberry ή caracol [4].



Εικόνα 18. Ο καρπός του καφεόδεντρου και (δεξιά) ο σπόρος του σε «ωμή» μορφή

Οι σπόροι του καφέ (ενδόσπερμα) όπως συλλέγονται από τον καρπό, διακρίνονται από ανοιχτό πράσινο χρώμα και δεν θυμίζουν σε τίποτα τον καφέ στην «εμπορική» του όψη και οσμή. Προκειμένου οι σπόροι αυτοί να είναι κατάλληλοι για παραγωγή, διανομή και κατανάλωση, περνούν από μια διεργασία γνωστή ως «καβούρδισμα». Το καβούρδισμα είναι το σημαντικότερο στάδιο της παραγωγής καφέ, καθώς καθορίζει την ποιότητα και κατά συνέπεια, την εμπορική του αξία. Χαρακτηριστικά, οι κόκκοι του καφέ arabica θεωρούνται ανώτερης ποιότητας από αυτούς του Robusta. Για αυτόν το λόγο η χρήση των τελευταίων περιορίζεται στη παραγωγή καφέ χαμηλής ποιότητας, όπως για διάφορα χαρμάνια (blends) καφέ φίλτρου, και για παραγωγή στιγμιαίου καφέ (instant coffee). Μετά το καβούρδισμα, έπεται το άλεσμα (grinding), το στάδιο που παρέχει τον καφέ στην γνωστή, τελική του μορφή, δηλαδή σε μορφή σκόνης [5].

### 4.3. Χημική σύσταση

Η ακριβής χημική σύσταση του καφέ καθορίζεται από πολλούς παράγοντες, κυριότεροι εκ των οποίων είναι η ποικιλία και η έκταση καβουρδίσματός του. Ενδεικτικά, με παράμετρο διαφοροποίησης αποκλειστικά και μόνο τη ποικιλία του καφέ, η περιεκτικότητα σε καφεΐνη των κόκκων Robusta είναι περίπου διπλάσια από αυτή των Arabica. Έτσι, σε γενική ανάλυση, η χημική σύσταση του καβουρδισμένου καφέ, υπό μέτριες συνθήκες καβουρδίσματος δίνεται ανά ποικιλία, και φαίνεται στον ακόλουθο Πίνακα 4 [4][5].

Πίνακας 4. Σύσταση καβουρδισμένου καφέ (μέτριες συνθήκες καβουρδίσματος) [4]

Συστατικό	Περιεκτικότητα <sup>α</sup> (%)	
	Arabica	Robusta
Καφεΐνη	1,3	2,4
Λιπίδια	17,0	11,0
Πρωτεΐνη <sup>β</sup>	10,0	10,0
Υδατάνθρακες	38,0	41,5
Τριγονελίνη, νιασίνη	1,0	0,7
Αλειφατικά οξέα	2,4	2,5
Χλωρογενικά οξέα	2,7	3,1
Πτητικές ενώσεις	0,1	0,1
Ανόργανα	4,5	4,7
Μελανοΐδινες <sup>γ</sup>	23,0	23,0

<sup>α</sup> βάσει τα στερεά και σε περιεκτικότητα νερού 1-5%

<sup>β</sup> υπολογισμένη ως άθροισμα αμινοξέων κατά την όξινη υδρόλυση

<sup>γ</sup> υπολογισμένες ως τελική διαφορά

Είναι άξιο αναφοράς ότι, παρά την μικρή περιεκτικότητά της, η καφεΐνη είναι στην πραγματικότητα, το πιο δραστικό συστατικό του καφέ, στην οποία οφείλονται και οι ψυχοδιεγερτικές του ιδιότητες. Πρόκειται για μια λευκή, κρυσταλλική ουσία με έντονη, πικρή γεύση.

Από χημική σκοπιά, η ένωση είναι γνωστή ως 1,3,7-τριμεθυλοξανθίνη ( $C_8H_{10}N_4O_2$ ), ανήκει στις αλκαλοειδείς (αζωτούχες) ενώσεις και εμφανίζει μια αρκετά υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα. Αναφορικά με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της, η καφεΐνη έχει πυκνότητα  $1,23 \text{ g/cm}^3$ , σημείο βρασμού ( $T_b$ ) στους  $178^\circ\text{C}$ , σημείο τήξης ( $T_m$ ) στους  $237^\circ\text{C}$  και εμφανίζει καλή διαλυτότητα στο νερό ( $\sim 2,17 \text{ g/100ml}$ ) [6].

#### 4.4. Αντιοξειδωτική δράση

Ήδη αναφέρθηκε ότι ο καφές παρουσιάζει έντονη αντιοξειδωτική ικανότητα. Με άλλα λόγια, περιλαμβάνει ενώσεις, οι οποίες παρεμποδίζουν τα φαινόμενα της οξείδωσης. Γενικά, η οξείδωση χαρακτηρίζεται ως μια σειρά αλυσιδωτών χημικών αντιδράσεων, που οδηγούν στον σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Με αυτόν τον τρόπο, τα κύτταρα των ζωντανών οργανισμών, όπως και του ανθρώπου, υποβαθμίζονται σταδιακά, οδηγώντας ακόμα σε προβλήματα υγείας. Βέβαια, η εν λόγω υποβάθμιση μέσω οξείδωσης μπορεί να αναφέρεται και σε μη βιολογικούς οργανισμούς, όπως πχ. στα διάφορα υλικά, μεταξύ των οποίων και τα πολυμερή. Είναι εύλογη λοιπόν, η συσχέτιση πάνω στην οποία βασίζεται η προσπάθεια για αντιοξειδωτική προστασία και σταθεροποίηση των πολυμερικών υλικών με χρήση προϊόντων παραγόμενων από υπολείμματα καφέ.

Οι βασικές παράμετροι που καθορίζουν τον βαθμό της αντιοξειδωτικής δράσης του καφέ συγκεκριμένα, είναι η ποικιλία-προέλευσή του, η τεχνική και ο βαθμός του καβουρδίσματός του, η παρουσία ή μη, τυχόν μιγμάτων με άλλες ουσίες (πχ. γάλα, ζάχαρη κλπ.) και τέλος, οι συνθήκες που εφαρμόζονται κατά τη διαδικασία της εκχύλισης για την παρασκευή του ως ρόφημα (πχ. θερμοκρασία/ πίεση νερού, αναλογία σκόνης καφέ:νερού κα.). Παραδειγματικά, η διαδικασία παρασκευής καφέ espresso, ευνοεί την λήψη των αντιοξειδωτικών ενώσεων, λόγω της υψηλής πίεσης του νερού κατά την εκχύλιση [7].

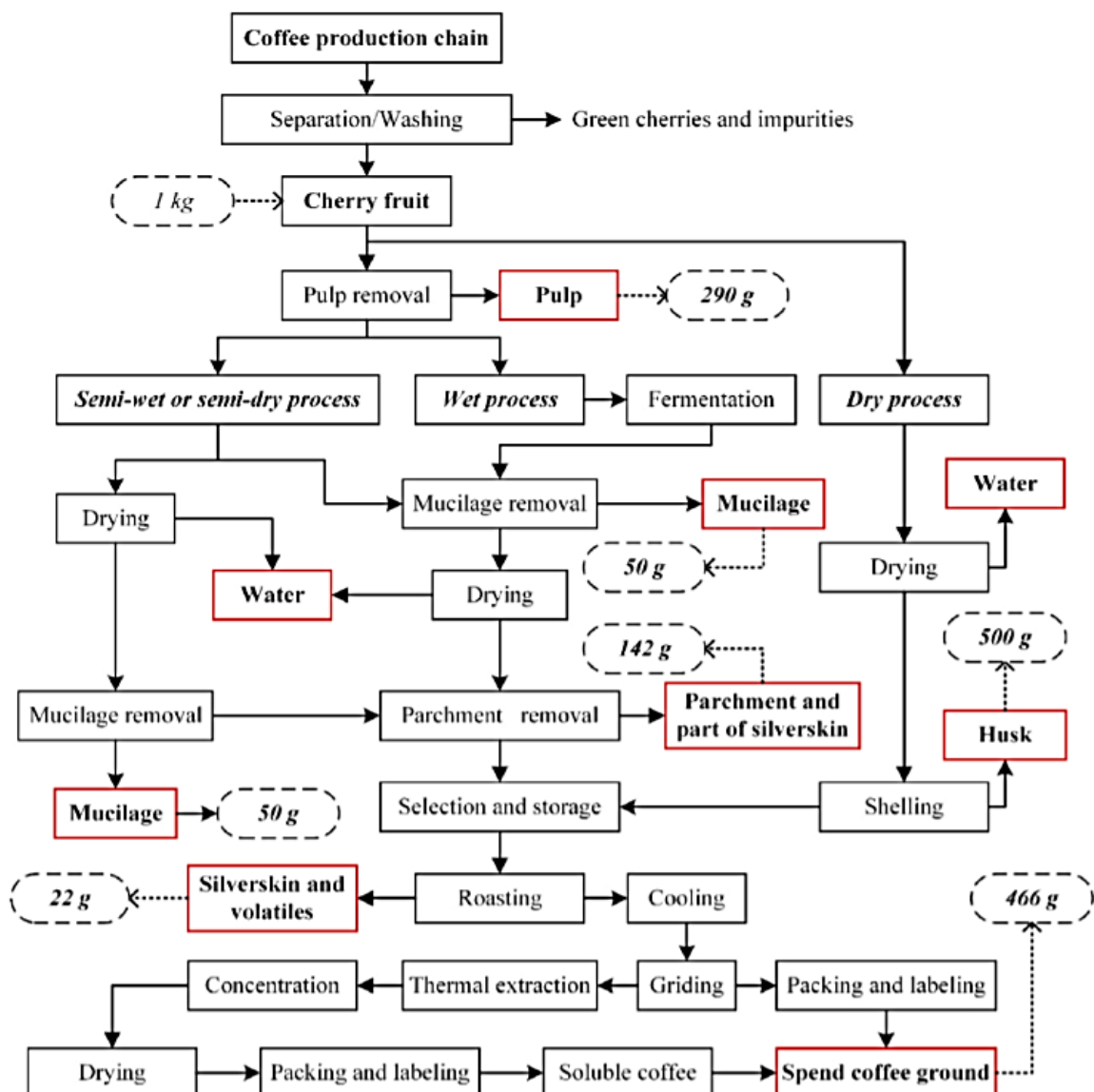
#### 4.5. Υπολείμματα καφέ

Τα πρώτα υπολείμματα που προκύπτουν χρονικά, από την συνολική διαδικασία παραγωγής εμπορικού σκευάσματος καφέ, αφορούν στα φυτικά μέρη του καρπού (πχ. εξωτερικό περικάρπιο, σάρκα, πούλπα) που απορρίπτονται κατά την συγκομιδή και σε δεύτερο στάδιο, κατά την επεξεργασία των σπόρων του καφέ. Ωστόσο, η **κύρια** πηγή υπολειμμάτων αφορά την μάζα που παραμένει μετά την παρασκευή του αντίστοιχου ροφήματος, δηλαδή μετά την διεργασία εκχύλισης των κόκκων ή της σκόνης καφέ και η μάζα αυτή είναι γνωστή ως spent coffee residue (SCR). Το SCR αντιστοιχεί περίπου στο 90-92% της συνολικής ποσότητας των χρησιμοποιούμενων σπόρων, ενώ η ποσότητα του SCR που προκύπτει μετά την παρασκευή ενός τόνου ροφήματος καφέ είναι περίπου 480 kg, σχεδόν το 50% [8].

Μόνο το έτος 2019, η παγκόσμια παραγωγή καφέ έφτασε τους δέκα εκατομμύρια τόνους, γεγονός που συνεπάγεται ότι τα ανάλογα υπολείμματα έφτασαν τους εννιά εκατομμύρια τόνους. Μια ποσότητα υπολειμμάτων τέτοιας κλίμακας συνιστά ένα αρκετά προβληματικό θέμα που δεν μπορεί να περάσει απαρατήρητο, λαμβάνοντας υπόψη την περιβαλλοντική κρίση της σύγχρονης εποχής. Βέβαια, ο βασικός περιορισμός στην αναζήτηση κατάλληλου τρόπου διαχείρισης των εν λόγω υπολειμμάτων, έγκειται στο γεγονός ότι πολλές από τις επιμέρους χημικές ενώσεις τους χαρακτηρίζονται ως τοξικές (πχ. καφεΐνη, πολυφαινόλες και ταννίνες). Έτσι, η απόρριψή τους στο περιβάλλον ή ακόμα και η καύση τους, δεν αποτελούν

βιώσιμες επιλογές. Αυτό που απαιτείται είναι ένας εναλλακτικός τρόπος διαχείρισης, όπως παραδειγματικά, η μεταποίησή τους σε νέα προϊόντα (πχ. εδαφοβελτιωτικά, καύσιμα και λιπάσματα) για χρήση σε έναν δεύτερο κύκλο ζωής [8][9].

Ακολούθως (Σχήμα 5), παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της συνολικής σειράς διεργασιών παραγωγής διαφόρων προϊόντων καφέ, όπου συμπεριλαμβάνονται όλα τα ρεύματα εξόδου αποβλήτων (στα κόκκινα πλαίσια), καθώς και μια προσεγγιστική, ποσοτική τους εκτίμηση. Η βάση της ποσοτικοποίησης είναι 1 κιλό αρχικής ξηρής μάζας καρπών καφεόδεντρου (cherry fruit) [8].



Σχήμα 5. Διάγραμμα ροής επεξεργασίας καφέ μετά την συγκομιδή έως τελικής απόρριψης

Πρακτικά, οι κύριες πηγές υπολειμμάτων καφέ, όπου αυτά εντοπίζονται πριν την απόρριψη ή επεξεργασία, είναι οι καφετέριες (coffee houses ή coffee shops) και τα εστιατόρια, με μικρής κλίμακας εκχυλίσσεις, ενώ υπολείμματα προκύπτουν και από εκχυλίσσεις βιομηχανικής κλίμακας, μετά την παραγωγή στιγμιαίου καφέ. Το SCR που προέρχεται από εκχυλίσσεις μικρής κλίμακας είναι πλουσιότερο σε βιοδραστικά συστατικά από εκείνο της βιομηχανικής παραγωγής, καθώς στη δεύτερη περίπτωση επιλέγονται εντονότερες συνθήκες για μεγιστοποίηση της απόδοσης, οι οποίες όμως είναι «μη-φιλικές» προς τα βιολογικά συστατικά [10].

#### 4.5.1. Χημική σύσταση υπολειμμάτων καφέ

Τα υπολείμματα από την παραγωγή του ροφήματος καφέ ή αλλιώς το spent coffee residue (SCR) περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα σε βιοδραστικά συστατικά υψηλής αξίας για τον άνθρωπο. Το SCR είναι μια σκούρα σκόνη καφέ, με υψηλά ποσοστά υγρασίας και ποικιλία οργανικών συστατικών, όπως πχ. λιπαρά οξέα, αμινοξέα, πολυφαινόλες, μέταλλα και πολυσακχαρίτες [10]. Επιπλέον, περιλαμβάνει έλαια (coffee oils) σε περιεκτικότητα γύρω στο 12%, τα οποία αποτελούνται κυρίως από μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια και τριγλυκερίδια, σε συνδυασμό με μικρές ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων. Τα έλαια αυτά έχουν επίσης μεγάλη αξία, καθώς είναι δυνατό να αξιοποιηθούν σε διάφορες εναλλακτικές εφαρμογές, όπως πχ. για την παραγωγή βιοντίζελ, βιοδιαλυτών, βιολιπαντικών κα. [11].



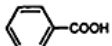
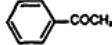
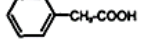
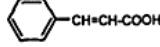
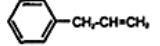
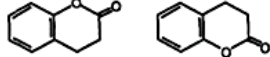
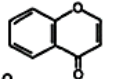
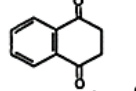
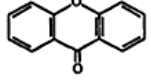
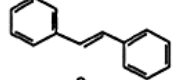
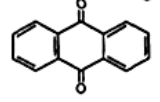
Παρακάτω, εξετάζονται αναλυτικά οι βασικότερες κατηγορίες βιοχημικών ενώσεων που απαντώνται στα υπολείμματα του καφέ και σχετίζονται άμεσα με τις αντιοξειδωτικές του ικανότητες.

#### 4.5.2. Πολυφαινόλες

Ο όρος «**πολυφαινόλες**» (polyphenols) στην πραγματικότητα αναφέρεται στη μεγάλη οικογένεια, φυτικών, οργανικών ενώσεων, που περιλαμβάνουν τουλάχιστον έναν αρωματικό δακτύλιο, ο οποίος φέρει μία ή και περισσότερες υδροξυλομάδες (φαινόλη). Ως «πολυφαινόλες» μπορεί να χαρακτηριστούν, τόσο οι απλές και μικρού μοριακού βάρους, χημικές ενώσεις, όπως τα φαινολικά οξέα, όσο και πολυμερισμένα μακρομόρια, όπως οι ταννίνες. Οι πολυφαινολικές ενώσεις συνιστούν προϊόντα του δευτερογενούς μεταβολισμού των φυτικών οργανισμών και βασικές πηγές αυτών είναι τα φρούτα και τα λαχανικά, τα βότανα, τα μπαχαρικά, το τσάι και τα φύκη.

Οι πολυφαινόλες συνήθως ταξινομούνται σε δέκα επιμέρους κατηγορίες, σύμφωνα με τα βασικά χημικά και δομικά τους χαρακτηριστικά. Η κυριότερη κατηγορία όλων είναι τα «**φλαβονοειδή**», τα οποία και διακρίνονται σε δεύτερο στάδιο, σε δεκατρείς υποκατηγορίες και έπονται τα «**φαινολικά οξέα**», τα οποία σε συνδυασμό με τα πρώτα, καταλαμβάνουν το 60% των ολικών φαινολικών ενώσεων που απαντώνται στη φύση. Ακολουθώντας, στον Πίνακα 5 δίνονται όλες οι κατηγορίες πολυφαινολικών ενώσεων και παρουσιάζονται ακόμα, τα κύρια δομικά τους χαρακτηριστικά, δηλαδή ο αριθμός ανθράκων (C) στην ανθρακική αλυσίδα και η εκάστοτε χαρακτηριστική δομική μονάδα [12].

Πίνακας 5. Οι βασικές κατηγορίες πολυφαινολικών ενώσεων και τα επιμέρους δομικά τους χαρακτηριστικά [12]

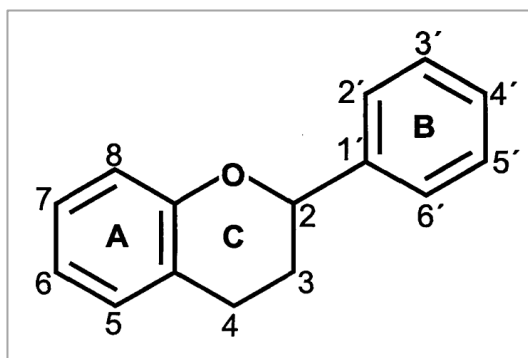
Class	Basic Skeleton	Basic Structure
Simple phenols	C <sub>6</sub>	
Benzoquinones	C <sub>6</sub> <sup>q</sup>	
Phenolic acids	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	
Acetophenones	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	
Phenylacetic acids	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	
Hydroxycinnamic acids	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	
Phenylpropenes	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	
Coumarins, isocoumarins	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	
Chromones	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	
Naftoquinones	C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	
Xanthenes	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	
Stilbenes	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	
Anthraquinones	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	
Flavonoids	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	
Lignans, neolignans	(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Lignins	(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	

Η σημασία των πολυφαινολών για την φύση και τον άνθρωπο είναι μεγάλη και για αυτόν το λόγο, μέχρι και σήμερα, η απομόνωση τους από τα φυτικά παράγωγα και η ποικιλώτροπη αξιοποίησή τους συνιστούν καθημερινή ανάγκη. Η επιστημονική κοινότητα εξετάζει ανελλιπώς τις δυνατότητες των εν λόγω ενώσεων, όσο και νέες εφαρμογές για την ευρύτερη διοχέτευση των ωφέλιμων ιδιοτήτων τους. Έτσι, η έρευνα για την βελτιστοποίηση διεργασιών όπως π.χ. η εκχύλιση, η απομόνωση, ο διαχωρισμός και η ταυτοποίησή τους από τις φυσικές πηγές προέλευσής τους είναι πλέον, διεξοδική. Βέβαια, η πολυμορφία δομής που εμφανίζουν, εξακολουθεί να δυσχεραίνει τον σχεδιασμό πρότυπων και παγκόσμιων μεθόδων απομόνωσής τους με το βέλτιστο, οικονομικό και αποτελεσματικό τρόπο.

Ειδικότερα, όσον αφορά τις πολυφαινολικές ενώσεις του καφέ και των υπολειμμάτων του, οι ευεργετικές τους ιδιότητες είναι πολύτιμες, τόσο για τον ίδιο των άνθρωπο και την υγεία του, όσο και για εμπορικούς τομείς παραγωγής διαφόρων προϊόντων, όπως πχ. των τροφίμων, των υλικών, των καλλυντικών και αλλού. Οι βασικότερες των εν λόγω ιδιοτήτων είναι η ισχυρή αντιοξειδωτική τους ικανότητα, η αντιμικροβιακή, αντιφλεγμονώδης, αντιαλλεργική, αντιυπερτασική και αντικαρκινική προστασία. Ο μηχανισμός χάρη στον οποίο οι πολυφαινόλες επιτυγχάνουν όλες αυτές τις λειτουργίες, βασίζεται στην ικανότητα δέσμευσης των ελεύθερων ριζών, αλλά και στη δημιουργία δεσμών με τυχόν ελεύθερα μεταλλοϊόντα, προς παρεμπόδιση του ποικιλοτρόπως, επιζήμιου φαινομένου της οξειδωσης [12][13].

#### 4.5.2.1. Φλαβονοειδή

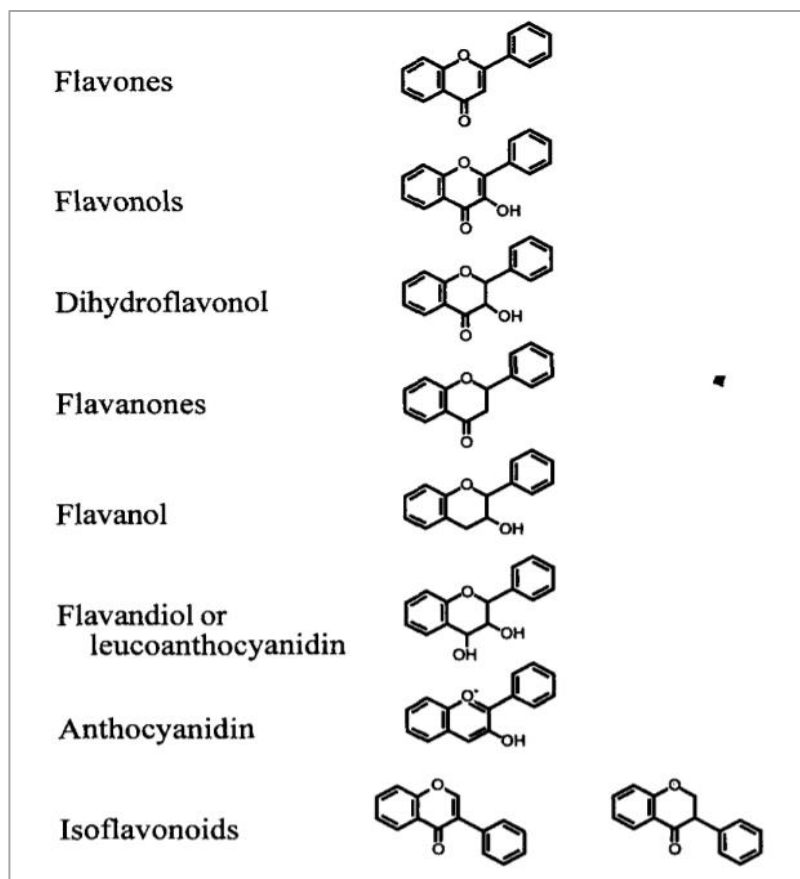
Τα φλαβονοειδή είναι οι φαινολικές ενώσεις, οι οποίες αποτελούνται από δύο αρωματικούς δακτυλίους που φέρουν μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες και οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας 3-ανθρακικής αλυσίδας. Συνεπώς, ο χημικός τους τύπος είναι C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> και η αρίθμηση των ανθράκων στον συντακτικό τύπο αντιστοίχως, φαίνεται στην Εικόνα 19:



Εικόνα 19. Συντακτικός τύπος και τρόπος αρίθμησης ανθράκων των φλαβονοειδών [15]

Τα φλαβονοειδή χωρίζονται σε δεκατρείς επιμέρους κατηγορίες, σύμφωνα κυρίως, με την χημική σύνθεση και την περιεκτικότητά τους στα επιμέρους χημικά στοιχεία: φλαβόνες, ισοφλαβόνες, φλαβανόνες, φλαβονόλες, ανθοκυανιδίνες κα. (Εικόνα 20).





Εικόνα 20. Χημικές ενώσεις κατηγοριοποίησης φλαβονοειδών [15]

Η πλειοψηφία των φλαβονοειδών είναι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, η διαλυτότητά τους συνδέεται άμεσα με την χημική τους δομή πχ. βαθμός υδροξυλίωσης, ακυλίωσης κα. και την πολικότητα που αυτή παρουσιάζει. Παραδειγματικά, μερικά φλαβονοειδή έχουν την ικανότητα να δημιουργούν εστερικούς δεσμούς με φυτικά συστατικά που εντοπίζονται σε κυτταρικά τοιχώματα, όπως πχ. πολυσακχαρίτες, λιγνίνη και κατά συνέπεια εμφανίζουν καλή διαλυτότητα σε αλκαλικές συνθήκες [15].

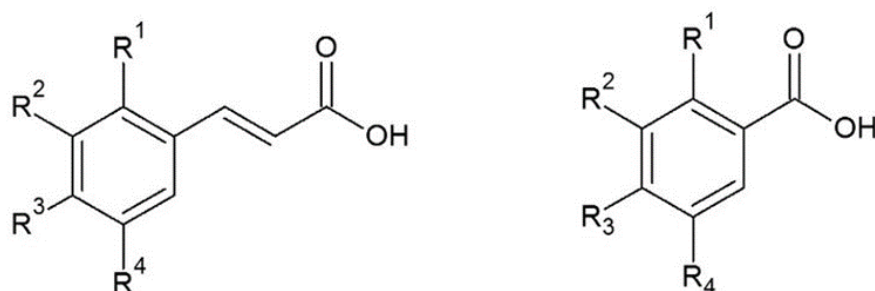
Όπως σχεδόν όλες οι πολυφαινολικές ενώσεις, έτσι και τα φλαβονοειδή είναι ισχυρά αντιοξειδωτικά, διακρίνονται από αντιμικροβιακές, αντιβακτηριδιακές, αντιμυκητιακές, αντιϊκές, αντιθρομβωτικές, αντιαλλεργικές και αντικαρκινικές ιδιότητες, ενώ προσφέρουν ακόμα, αποτελεσματική προστασία από την UV ακτινοβολία. Επιπλέον, παρέχουν καλή άμυνα ενάντια στα φαινόμενα της γλυκοζυλίωσης. Η **γλυκοζυλίωση ή γλυκοποίηση** (glycation) είναι μια σειρά αυθόρμητων, μη-ενζυμικών, ομοιοπολικών αντιδράσεων, μεταξύ ελεύθερων, αναγωγικών σακχάρων και αμινομάδων (πχ. από πρωτεΐνες, DNA, λιπίδια). Τα αρχικά προϊόντα αυτών των αντιδράσεων υφίστανται μια σειρά μη-αναστρέψιμων αντιδράσεων αφυδάτωσης και αναδιάταξης "Amadori", προς σχηματισμό των προϊόντων, γνωστών ως «**τελικά προϊόντα προηγμένης γλυκοζυλίωσης**» (advanced glycation end products ή AGEs). Τα AGEs είναι ενώσεις εξαιρετικά επιβλαβείς για τους οργανισμούς.



Συγκεκριμένα, σύμφωνα με σύγχρονες έρευνες, τα AGEs μπορεί να ευθύνονται για επιπλοκές στον σακχαρώδη διαβήτη, να συνδέονται με διάφορες παθήσεις και καρδιαγγειακά νοσήματα, όσο και με την εμφάνιση φλεγμονών στους βιολογικούς ιστούς. Ακόμα, παρεμποδίζουν την φυσιολογική ροή του οξυγόνου στα ζωτικά όργανα και ελαττώνουν την φυσική φωτο-προστασία των οργανισμών, επιταχύνοντας με αυτόν το τρόπο, τη γήρανση. Εύλογα προκύπτει λοιπόν, το συμπέρασμα ότι αφού τα φλαβονοειδή προστατεύουν από την γλυκοζυλίωση και τον σχηματισμό των AGEs, αποφέρουν μια πολύπλευρη ευεργετική επίδραση στην λειτουργία των βιολογικών οργανισμών [15-17].

#### 4.5.2.2. Φαινολικά οξέα

Τα φαινολικά οξέα είναι οι πολυφαινολικές ενώσεις, οι οποίες περιλαμβάνουν τουλάχιστον έναν αρωματικό δακτύλιο στο μόριό τους, προσδεμένο με τουλάχιστον ένα καρβοξυλικό οξύ. Ο γενικός χημικός τους τύπος είναι C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>, αλλά τα φαινολικά οξέα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τα υδροξυβενζοϊκά και τα υδροξυκινναμικά, τα οποία προέρχονται από τα μη-φαινολικά μόρια βενζοϊκού (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) και κινναμικού οξέος (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), αντιστοίχως [17].



Εικόνα 21. Γενικός συντακτικός τύπος παραγώγων κινναμικών (αριστερά) και βενζοϊκών (δεξιά) οξέων

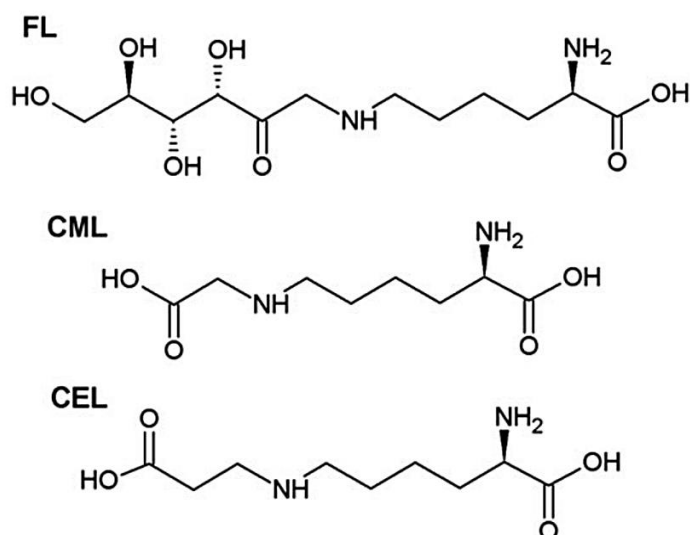
Μια σημαντική χημική ένωση που ανήκει στην εν λόγω κατηγορία πολυφαινολών είναι το καφεϊκό οξύ, το οποίο βρίσκεται σε μεγάλη περιεκτικότητα στον καφέ. Τα υπολείμματα του καφέ είναι ακόμα, πλούσια σε χλωρογενικό οξύ. Το χλωρογενικό οξύ σχηματίζεται κατά κύριο λόγο, από την εστεροποίηση ενός μορίου κινναμικού οξέος και ενός από τα τρία μόρια του trans-υδροξυκινναμικού οξέος, κυρίως του καφεϊκού, είτε εναλλακτικά του φερουλικού ή p-κουμαρικού. Κατά την κατεργασία του καφέ ωστόσο, λαμβάνουν χώρα πολλές χημικές τροποποιήσεις των παραπάνω ενώσεων, όπως πχ. ισομερισμό και υδρόλυση προς υποβιβασμό σε χαμηλότερα μοριακά βάρη. Ενδεικτικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας το χλωρογενικό οξύ μετατρέπεται σε κιννολακτόνες και μελανοΐδινες [18].

Παρά τις οποιοσδήποτε χημικές μεταβολές όμως, τα φαινολικά οξέα, όπως οι περισσότερες φαινολικές ενώσεις είναι εξίσου ικανά αντιοξειδωτικά, ενώ εμφανίζουν επιπρόσθετα, αντιαλλεργικές, αντιμικροβιακές, αντιφλεγμονώδεις και νευροπροστατευτικές ιδιότητες. Έτσι, προστατεύουν την ανθρώπινη υγεία από παθήσεις όπως ο διαβήτης, ο καρκίνος και η αθηροσκλήρωση [7][18].

#### 4.5.2.3. Μελανοΐδινες

Οι μελανοΐδινες (melanoidins) είναι αζωτούχες πολυμερικές ενώσεις καφέ χρώματος και υψηλού μοριακού βάρους, οι οποίες προκύπτουν ως προϊόντα των αντιδράσεων Maillard, μεταξύ συστατικών που εμφανίζουν ελεύθερες αμινομάδες και διαφόρων σακχάρων. Οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλή παρουσία νερού, συνήθως κατά την θερμική επεξεργασία βασικών καταναλωτικών προϊόντων, όπως πχ. ο καφές, η βύνη, ο τοματοπολτός και το κρέας. Ειδικότερα, αναφορικά με την παρουσία τους στα υπολείμματα καφέ μετά την παραγωγή του δημοφιλούς ροφήματος, η περιεκτικότητά τους στο τελικό SCR είναι αρκετά υψηλή και φτάνει σχεδόν το 30% της συνολικής ξηρής μάζας.

Η ακριβής χημική δομή της πλειοψηφίας των μελανοΐδινών είναι μέχρι και σήμερα άγνωστη, εξαιτίας της πολυπλοκότητάς τους, αλλά και της αδυναμίας απομόνωσής τους από τα μίγματα χημικών συστατικών στα οποία και περιλαμβάνονται. Έτσι, στην Εικόνα 22 δίνονται ενδεικτικά, τρεις από τις βασικές μελανοΐδινες που έχει επιβεβαιωθεί ότι βρίσκονται στα υπολείμματα του καφέ (SCR) [14].



Εικόνα 22. Μελανοΐδινες καφέ: N<sup>ε</sup>-(φρουκτοζυλ)λυσίνη (FL), N<sup>ε</sup>-(καρβοξυμεθυλ)λυσίνη (CML) και N<sup>ε</sup>-(καρβοξυαιθυλ)λυσίνη (CEL)[14]

Οι βιοδραστικές ιδιότητες των μελανοϊδινών είναι ποικίλες και μεγάλης σημασίας για την ανθρώπινη υγεία. Συγκεκριμένα, οι μελανοϊδίνες διακρίνονται από υψηλή αντιοξειδωτική, αντιμικροβιακή, αντιφλεγμονώδη, αλλά και αντιυπερτασική δράση. Το γεγονός αυτό, οφείλεται σε μεγάλο βαθμό, στην ικανότητά τους να δρουν κατασταλτικά έναντι των αντιδράσεων γλυκοζυλίωσης. Εύλογα προκύπτει λοιπόν, το συμπέρασμα ότι εφόσον και οι μελανοϊδίνες καταστέλλουν την γλυκοζυλίωση και άρα, τον σχηματισμό AGEs, αποφέρουν μια πολύπλευρη ευεργετική επίδραση στην λειτουργία των βιολογικών οργανισμών [14-16].

Ειδικά για την αντιοξειδωτική δράση των μελανοϊδινών, πιστεύεται ότι προέρχεται κατά κύριο λόγο, από την ικανότητα τους να δεσμεύουν και να ενσωματώνουν -μη ομοιοπολικά- στην πολυμερική αλυσίδα, χημικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, όπως συγκεκριμένα, χλωρογενικά οξέα (chlorogenic acids ή CGAs). Αν και ο ακριβής μηχανισμός αντιοξειδωτικής προστασίας αυτών των χημικών ενώσεων δεν είναι ακόμα, πλήρως κατανοητός, είναι επιβεβαιωμένο το γεγονός ότι σχετίζεται άμεσα με την δυνατότητα των συγκεκριμένων ενώσεων να δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες και να δημιουργούν δεσμούς με τυχόν ελεύθερα μεταλλοϊόντα, προτού τα τελευταία αποβούν ζημιογόνα [14][16].

## Βιβλιογραφία

- [1] Pendergrast M. (2010). "Uncommon grounds: The history of coffee and how it transformed our world". New York: Basic Books. p. 3-20.
- [2] Statista. Coffee - Worldwide | Statista Market Forecast. Available at: <https://www.statista.com/outlook/cmo/hot-drinks/coffee/worldwide?currency=EUR>
- [3] Grandviewresearch.com. (2019). Coffee Beans Market Size, Share & Trends | Industry Report, 2019-2025. Available at: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/coffee-beans-market>
- [4] Belitz H. et al. (2004). "Food Chemistry". 4th Edition. Springer Berlin, NY. pp. 938-950.
- [5] Βαλαβανίδης Θ. Ευσταθίου Κ. (2009). «Η χημική ένωση του μήνα: Καφεΐνη». ΕΚΠΑ.
- [6] Pubchem. "Caffeine". Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Caffeine#section=Collision-Cross-Section>
- [7] Pérez-Martínez, M. et al. (2010). "Influence of Brewing Method and Acidity Regulators on the Antioxidant Capacity of Coffee Brews". *J. Agric. Food Chem.*, 58 (5), p.2958-2965.
- [8] Mendoza M. C. et al. (2021). "Evaluation of thermochemical routes for the valorization of solid coffee residues to produce biofuels: A Brazilian case". *Renew Sust Energy Rev*, 137, p.110585.
- [9] Ramón-Gonçalves M. et al. (2019). "Extraction of polyphenols and synthesis of new activated carbon from spent coffee grounds". *Sci Rep-UK*, 9(1).
- [10] Alves R. C. et al. (2017). "State of the art in coffee processing by-products". In *Handbook of Coffee Processing By-Products*. Elsevier, p.15.
- [11] Hibbert, S. et al. (2019). "An innovative method of extraction of coffee oil using an advanced microwave system: in comparison with conventional Soxhlet extraction method". *SN Appl Sci*, 1(11).
- [12] Bravo L. (2009). "Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance". *Nutr Rev*, 56(11), p.317-333.
- [13] Ivanović, M. et al. (2020). "Innovative Extraction Techniques Using Deep Eutectic Solvents and Analytical Methods for the Isolation and Characterization of Natural Bioactive Compounds from Plant Material". *Plants*, 9(11), p.1428.
- [14] Moreira, A. et al. (2012). "Coffee melanoidins: structures, mechanisms of formation and potential health impacts". *Food Funct*, 3(9), p.903.
- [15] Yeh, W. et al. (2017). "Polyphenols with antiglycation activity and mechanisms of action: A review of recent findings". *J Food Drug Anal*, 25(1), p.84-92.
- [16] Lima M. et al. (2013). "Glycation". *Encyclopedia of Biological Chemistry*. 2<sup>nd</sup> edition. Elsevier. p.401-411.
- [17] Kaurinovic, B. Vastag, D. (2019). "Flavonoids and Phenolic Acids as Potential Natural Antioxidants". Intechopen. UK.
- [18] Panusa, A. et al. (2013). "Recovery of Natural Antioxidants from Spent Coffee Grounds". *J Agr Food Chem*, 61(17), p.4162-4168.

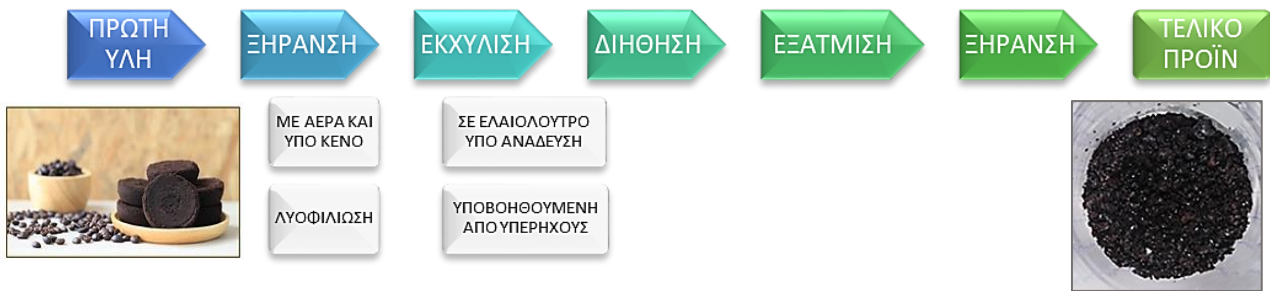
### 5.1. Σκοπός διπλωματικής εργασίας - Εργαστηριακό πλάνο

Σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η επίτευξη της **σταθεροποίησης** ενός **ανακυκλωμένου (Post-Consumer Recycled ή PCR) πολυπροπυλενίου**, μέσω αξιοποίησης αποκλειστικά **φυσικών** αντιοξειδωτικών προσθέτων. Τα φυσικά αντιοξειδωτικά πρόσθετα απομονώνονται και παραλαμβάνονται επίσης από υπολειμματικές πηγές και συγκεκριμένα, προέρχονται από τα **υπολείμματα** της παραγωγής ροφημάτων **καφέ** (Spent Coffee Residue ή SCR). Η διεργασία ανάτηξης-ανασταθεροποίησης προς ενσωμάτωση των προσθέτων, διεξάγεται με τέτοιο τρόπο, ώστε να προσομοιώνει μια τυπική διεργασία βιομηχανικής κλίμακας (**scale-up**). [1]

Με άλλα λόγια, ο γενικός σχεδιασμός της πειραματικής σειράς διεργασιών, εστιάζει στην αξιοποίηση πράσινων τεχνολογιών ανακύκλωσης, με χρήση φιλικών προς το περιβάλλον αντιοξειδωτικών προσθέτων και με στόχο την αναβάθμιση υλικών από υπολειμματικές πηγές, προς επανεπεξεργασία πριν την χρήση τους σε έναν δεύτερο κύκλο ζωής. Αυτή είναι και η καινοτομία της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας, ότι δηλαδή η ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών αφορά υλικά που έχουν ήδη υποβληθεί σε έναν πρώτο κύκλο ζωής και άρα φέρουν ποιοτική υποβάθμιση, έναντι των αντίστοιχων παρθένων, τα οποία εξετάζονται στην πλειοψηφία των σύγχρονων ερευνών, γύρω από την σταθεροποίηση με φυσικά πρόσθετα [2][3].

Προς επίτευξη λοιπόν, του εν λόγω σκοπού, ακολουθείται το εργαστηριακό πλάνο που περιγράφεται αναλυτικά, ακολούθως:

Σε πρώτο στάδιο, διερευνάται η εύρεση κατάλληλης μεθόδου απομόνωσης και παραλαβής των φυσικών αντιοξειδωτικών που βρίσκονται στα υπολείμματα του καφέ (SCR), όπως προκύπτουν μετά την παραγωγή του espresso. Ο σχεδιασμός της συνολικής πειραματικής διαδικασίας βασίζεται στο ερευνητικό έργο των Silva et al. [4] και έχει ως τελικό στόχο, τον καθορισμό των ιδανικών παραμέτρων προς την αποδοτική απομόνωση και παραλαβή των φυσικών αντιοξειδωτικών. Στη συνέχεια, επιχειρείται η κλιμάκωση (scale-up) της βέλτιστης μεθοδολογίας, προκειμένου να εξεταστεί κατά πόσο αυτή μπορεί να εξυπηρετήσει τους σκοπούς μιας βιομηχανικής παραγωγής φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων, προς αξιοποίηση στο τομέα των πολυμερικών υλικών, με έμφαση στο εμπορικό πολυπροπυλένιο. Οι μεθοδολογίες που εξετάζονται πειραματικά στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας, παρουσιάζονται στο διάγραμμα ροής του Σχήματος 6:



Σχήμα 6. Διάγραμμα ροής πειραματικής μεθόδου παραλαβής των φυσικών αντιοξειδωτικών ως στερεό προϊόν από υπολείμματα καφέ (SCR)

Συγκεκριμένα, με την παραλαβή της πρώτης ύλης, δηλαδή των υπολειμμάτων καφέ (SCR), πραγματοποιείται η διεργασία **ξήρανσης** προς απομάκρυνση της υγρασίας. Η ξήρανση πραγματοποιείται με δύο εναλλακτικές μεθόδους, είτε με αέρα και κενό συνδυαστικά, είτε με λυοφιλίωση. Έπεται το στάδιο της **εκχύλισης**, κατά το οποίο δοκιμάζονται επίσης, δύο εναλλακτικές μέθοδοι, η συμβατική εκχύλιση με χρήση ελαιόλουτρου υπό ανάδευση και η μη-συμβατική εκχύλιση υπερήχων. Αμέσως μετά, ακολουθεί η **διήθηση** προς παραλαβή του πλούσιου σε αντιοξειδωτικά, διηθήματος και τέλος πραγματοποιείται **εξάτμιση** και **ξήρανση** υπό κενό (Edward's vacuum) για πρόσληψη των αντιοξειδωτικών ως στερεό προϊόν.

Με αυτόν τον τρόπο, προκύπτει μια εκτενής σειρά δειγμάτων στερεών προϊόντων, καθένα από τα οποία υποβάλλεται στη μέθοδο προσδιορισμού της αντιοξειδωτικής του δράσης με **DPPH**. Τα δείγματα που αποφέρουν τις καλύτερες τιμές για τον δείκτη IC50, δηλαδή αυτά που παρουσιάζουν την μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα, επιλέγονται για περαιτέρω χαρακτηρισμό, προς εύρεση της περιεκτικότητάς τους σε ολικά φαινολικά (**TPC**) και φλαβονοειδή (**TFC**). Το ένα και μοναδικό δείγμα που δίνει επιπλέον, τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε πολυφαινολικές ενώσεις είναι και αυτό που επιλέγεται στο τέλος, για μαζική παραγωγή, σε μεγαλύτερες ποσότητες (**scale-up**), ικανές να ανταποκριθούν στις ποσοτικές ανάγκες μιας βιομηχανικής διεργασίας ανάμιξης, σαν αυτή που προσομοιώνεται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών.

Στο δεύτερο στάδιο του γενικού εργαστηριακού πλάνου, εξετάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της διαθέσιμης πολυμερικής πρώτης ύλης, προς επιλογή του τύπου πολυπροπυλενίου που κρίνεται καταλληλότερος για την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών. Πρακτικά, αναζητείται το υλικό με την μεγαλύτερη μεταβολή και συγκεκριμένα, αύξηση του ρυθμού ροής τήγματος (MFRI) κατά την υποβολή σε **πέντε κύκλους** εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. Η συγκεκριμένη διαδικασία συνιστά μια προσπάθεια προσομοίωσης σε εργαστηριακή κλίμακα, μιας βιομηχανικού τύπου επανεπεξεργασίας μέσω εκβολής. Η μεταβολή του δείκτη MFR, όπως είναι γνωστό, σηματοδοτεί την υποβάθμιση (μέσω σχάσης πολυμερικών αλυσίδων) του υλικού και άρα, μόνο σε αυτή την περίπτωση θα έχει νόημα η προσθήκη των προς εξέταση, φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων κατά την ανάτηξη.

Στο τρίτο στάδιο, εφόσον έχει ολοκληρωθεί η επιλογή του κατάλληλου υλικού, έπεται ο προσδιορισμός των ποιοτικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων του. Συγκεκριμένα, εκτός από τα ρεολογικά του χαρακτηριστικά που εκφράζονται μέσω του δείκτη MFR, εξετάζονται ακόμα, οι θερμικές ιδιότητες, αλλά και η οξειδωτική του σταθερότητα, δίχως την παρουσία προσθέτων.

Παράλληλα, πραγματοποιείται το τέταρτο στάδιο, το οποίο αφορά τον **σχεδιασμό** δύο διεργασιών: της ανάμιξης του πολυπροπυλενίου με τα φυσικά αντιοξειδωτικά πρόσθετα και επίσης, της επανεπεξεργασίας του τελικού υλικού σε μονοκόχλιο εκβολέα. Ο σχεδιασμός γίνεται σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές, λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς που σχετίζονται με τα διαθέσιμα εργαστηριακά μέσα και ολοκληρώνεται μετά από δοκιμαστικούς ελέγχους (tests) που έχουν ως στόχο τη διασφάλιση μιας ομαλής σειράς διεργασιών, με τον ελάχιστο κίνδυνο σφάλματος.

Το πέμπτο στάδιο περιλαμβάνει την προετοιμασία ενός masterbatch, κατάλληλου για την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών σε συγκέντρωση 4%. Η προετοιμασία γίνεται με δικόχλιο εκβολέα, όπου πραγματοποιείται, σε έκτο στάδιο, η αραίωση με το εξεταζόμενο υλικό, σε δύο διαφορετικές παρτίδες (batches) με τελική συγκέντρωση σε φυσικά πρόσθετα 1.0%. Κατά το έβδομο στάδιο, οι δύο παρτίδες υποβάλλονται -μεμονωμένα η καθεμία- σε πέντε διαδοχικούς κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. Από καθέναν από τους πέντε κύκλους, κατακρατείται μικρή ποσότητα δείγματος προς ανάλυση. Τέλος, κατά το όγδοο και τελευταίο στάδιο, πραγματοποιείται η διεξαγωγή μιας σειράς μετρήσεων προς ποιοτικό χαρακτηρισμό του τελικού, εν δυνάμει σταθεροποιημένου, πολυπροπυλενίου. Βάσει αυτών εκτιμάται η επίτευξη ή μη, του **σκοπού** της έρευνας περί αποτελεσματικής σταθεροποίησης ανακυκλωμένου πολυπροπυλενίου με αξιοποίηση αποκλειστικά, φυσικών αντιοξειδωτικών, προερχόμενων από υπολείμματα καφέ.



## 5.2. Πρώτες ύλες & αντιδραστήρια

Η πρώτη ύλη που αξιοποιείται ως προς τα φυσικά αντιοξειδωτικά είναι υπολείμματα καφέ (SCR) της ποικιλίας Arabica, με μικρές προσμίξεις από άλλες ποικιλίες. Όλα τα υπολείμματα προέρχονται από την παρασκευή καφέ των καταστημάτων της γνωστής αλυσίδας "Coffee Island". Τα χημικά αντιδραστήρια που αξιοποιούνται επίσης είναι συγκεντρωτικά τα κάτωθι:

- Απιονισμένο νερό ( $H_2O$ )
- Αιθανόλη καθαρότητας 99.9 % ( $C_2H_5OH$ )
- Αντιδραστήριο DPPH σε μορφή πούδρας (DPPH powder)
- Αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu
- Ανθρακικό νάτριο 20% ( $Na_2CO_3$ )
- Υδατικό διάλυμα νιτρώδους νατρίου (5%  $NaNO_2$ )
- Υδατικό διάλυμα χλωριούχου αργιλίου (10%  $AlCl_3$ )
- Υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου ( $NaOH$  1M)

Ως προς τα πολυμερή, η πρώτη ύλη είναι εμπορικό πολυπροπυλένιο που διατίθεται από την ελληνική εταιρία BIOMEΣ A.B.E.E. στις εξής τρεις ποιότητες:

- Παρθένο, ισοτακτικό, ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο, τύπος ECOLEN HN30X (ΕΛΠΕ A.E.) σε μορφή πέλετες (Εικόνα 23.α)
- Υπολειμματικό (scrap) πολυπροπυλένιο, από την διαδικασία παραγωγής του ECOLEN HN30X με μικρό ποσοστό πούδρας (Εικόνα 23.β)
- Ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο (άγνωστη ποιοτική σύσταση) σε μορφή σφαιρικών σωματιδίων (Εικόνα 23.γ)



Εικόνα 23. Διαθέσιμη πρώτη ύλη: (α) Παρθένο HPP, (β) Scrap PP και (γ) PCR PP



### 5.3. Πειραματική διαδικασία

#### 5.3.1. Απομόνωση φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων

Αρχικά, τα υπολείμματα καφέ υποβάλλονται σε διεργασία **ξήρανσης** προς απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας, δίνοντας ένα τελικό, ξηρό, λεπτόκοκκο, στερεό υπόλειμμα (dried SCR). Η ξήρανση διεξάγεται με μία από τις παρακάτω εναλλακτικές μεθόδους:

##### 5.3.1.1. Ξήρανση με Λυοφιλίωση

- (1) Το SCR τοποθετείται εντός κρυσταλλωτήρων, όπου προστίθεται νερό.
- (2) Τα κρυσταλλωτήρια καλύπτονται με αλουμινόχαρτο, στην επιφάνεια του οποίου δημιουργούνται σπές.
- (3) Τα σκεύη τοποθετούνται εντός κατάψυξης, όπου παραμένουν για 30 min.
- (4) Έπειτα, εισάγονται στον λυοφιλιωτή (τύπος Alpha RVC, Christ) για 48 h.
- (5) Το dried SCR φυλάσσεται σε αεροστεγή, αδιάφανα δοχεία εντός απαγωγού.

##### 5.3.1.2. Ξήρανση με αέρα & υπό κενό

- (1) Το SCR απλώνεται ως λεπτό στρώμα εντός κρυσταλλωτήρων.
- (2) Τα σκεύη εισάγονται στο φούρνο κενού (τύπος OVA03100, Gallenkamp), σε 40°C υπό κενό (400 mbar) για 72 h, μεταξύ των οποίων λειτουργεί για 2h, στατικού τύπου αντλία απομάκρυνσης ατμών, προς ταχύτερη και αποτελεσματική απομάκρυνση της υγρασίας.
- (3) Έπεται ξήρανση με αέρα σε φούρνο με ράφια (τύπος SM 400, Memmert) στους 40°C για 24 h.
- (4) Το dried SCR φυλάσσεται σε αεροστεγή, αδιάφανα δοχεία εντός απαγωγού.

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η διάρκεια των ξηράσεων, προκύπτει ως αποτέλεσμα μακροσκοπικών παρατηρήσεων. Καθώς η αρχική, συνολική ποσότητα του SCR προς ξήρανση είναι μεγάλη, δεν καθίσταται εφικτή η εφαρμογή της τυπικής μεθοδολογίας ζύγισης προς υπολογισμό της % απομάκρυνσης της υγρασίας ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά την διάρκεια διεξαγωγής της μεθόδου.

Ακολούθως, διεξάγεται η διεργασία **εκχύλισης** των φυσικών αντιοξειδωτικών από τα στερεά υπολείμματα καφέ, κατά την οποία εξετάζονται επίσης δύο εναλλακτικές μέθοδοι. Οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο μεθόδων, αλλά και οι δευτερεύουσες παράμετροι αυτών είναι καθοριστικής σημασίας για αξιολόγηση της αποτελεσματικότερης διαδικασίας παραλαβής των αντιοξειδωτικών από την εξεταζόμενη πρώτη ύλη. Οι δευτερεύουσες παράμετροι που αφορούν την καθεμία από τις δύο πιθανές μεθόδους εκχύλισης είναι: η αρχική μάζα δείγματος, η χρήση ή μη ελαιόλουτρου και η χρονική διάρκεια της εκχύλισης.

### 5.3.1.3. Συμβατική εκχύλιση υπό ανάδευση

Ορισμένη ποσότητα του ξηρού SCR (παράμετρος 1) ζυγίζεται με χρήση αναλυτικού ζυγού και τοποθετείται εντός φιαλιδίων. Σε καθένα φιαλίδιο προστίθεται επίσης, 10 ml διαλύτη EtOH/H<sub>2</sub>O (70:30) ανά g SCR. Έπειτα, λαμβάνει χώρα συμβατική εκχύλιση υπό ανάδευση -σε ελαιόλουτρο (παράμετρος 2) με θερμοκρασία περίπου 60-70°C (εστία θέρμανσης με μαγνητικό αναδευτήρα RCT Basic, IKA)- για καθορισμένο χρόνο (παράμετρος 3). Με το πέρας της εκχύλισης, το δείγμα οδηγείται προς διήθηση υπό κενό, οπότε παραλαμβάνεται το υγρό διήθημα. Ακολουθεί εξάτμιση σε περιστροφικό εξατμιστήρα (τύπος Waterbath B-480, Büchi) και έπειτα, προς πλήρη απομάκρυνση τυχόν υγρού υπολείμματος, ξήρανση υπό κενό σε γυάλινο ξηραντήρα συνδεδεμένο με αντλία κενού (Edward's V-710, Büchi).



Εικόνα 24. Συμβατική εκχύλιση υπό ανάδευση εντός ελαιόλουτρου

Η θερμοκρασία του ελαιόλουτρου σε περίπτωση που αυτό αξιοποιείται, δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 70°C, διότι η αιθανόλη έχει σημείο βρασμού ( $T_{b,ethanol}$ ) τους 78 °C και όντας αρκετά πτητική, μέρος αυτής μπορεί να διαφύγει εύκολα, αλλοιώνοντας την αναλογία του διαλύτη [5].

#### 5.3.1.4. Εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους

Ορισμένη ποσότητα του ξηρού SCR (παράμετρος 1) ζυγίζεται με χρήση αναλυτικού ζυγού και τοποθετείται εντός φιαλιδίων. Σε καθένα φιαλίδιο προστίθεται επίσης, 10 ml διαλύτη EtOH/H<sub>2</sub>O (70:30) ανά g SCR. Ο διαλύτης είναι μίγμα αιθανόλης-νερού 70:30 % v/v. Έπειτα, λαμβάνει χώρα μη-συμβατική εκχύλιση με συσκευή υπερήχων (τύπος Vibra-Cell VCX-600, Sonics), ρυθμισμένο στα 160 Watt για καθορισμένο χρόνο (παράμετρος 3) εντός λουτρού (ultrasonic bath), όπου τοποθετείται πάγος προς διατήρηση μιας σταθερής θερμοκρασίας. Με το πέρας της εκχύλισης, το δείγμα οδηγείται προς διήθηση υπό κενό και παραλαμβάνεται το υγρό διήθημα. Έπεται εξάτμιση σε περιστροφικό εξάτμιστήρα (τύπος Waterbath B-480, Büchi) και προς πλήρη απομάκρυνση τυχόν υγρού υπολείμματος, ξήρανση υπό κενό σε γυάλινο ξηραντήρα συνδεδεμένο με αντλία κενού (Edward's V-710, Büchi).



Εικόνα 25. Μη-συμβατική εκχύλιση σε λουτρό υπερήχων

Σημειώνεται ότι, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [3][6][7] απορρίπτεται η χρήση διαλύτη από 100% νερό, εφόσον **συνδυαστικά** με την αιθανόλη -μια λιγότερο πολική ένωση- το τελικό μίγμα μπορεί να παρασύρει πιο εύκολα και αποτελεσματικά, τα φυσικά πολυφαινολικά συστατικά. Συγκεκριμένα, το νερό έχει την ικανότητα να παρασύρει τις πολυφαινόλες και τις χαμηλότερου μοριακού βάρους μελανοΐδινες, ενώ η αιθανόλη αντίστοιχα τις υψηλού μοριακού βάρους μελανοΐδινες. Επίσης, το χλωρογενικό οξύ, όσο και οι κύριες πολυφαινόλες του καφέ και οι μελανοΐδινες εκχυλίζονται σε μικρότερα ποσοστά σε καθαρή αιθανόλη, σε σύγκριση με το νερό και άρα, το νερό προσφέρει καλύτερη διαλυτότητα. Τέλος, η μεθανόλη δεν εξετάζεται σαν επιλογή, λόγω της τοξικότητας που την διακρίνει και την καθιστά την λιγότερο φιλική επιλογή, προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Με την ολοκλήρωση της απομόνωσης των φυσικών αντιοξειδωτικών από τα υπολείμματα καφέ, όλα τα δείγματα (κωδικός ΔΚΟ), όπως παρασκευάζονται με τις εκάστοτε πειραματικές παραμέτρους τους, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά, στον ακόλουθο πίνακα:

**Πίνακας 6. Επιμέρους παράμετροι παραγωγικής διαδικασίας των τελικών δειγμάτων φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ**

ΔΚΟ	Μέθοδος ξήρασης	Αρχική μάζα δείγματος (g)	Μέθοδος εκχύλισης	Χρήση ελαιόλουτρου	Χρόνος εκχύλισης
1	ΣΞ	1,0159	ΥΕ		1 h
2	ΣΞ	1,0000	ΥΕ		30 min
3	ΣΞ	1,0040	ΣΕ	Ναι	1 h
4	ΣΞ	1,0184	ΣΕ	Ναι	1 h
5	ΣΞ	1,0010	ΣΕ	Ναι	1 h 30 min
6	ΣΞ	1,0139	ΣΕ	Ναι	30 min
7	ΣΞ	1,0022	ΥΕ		1 h 30 min
8	ΣΞ	1,0066	ΣΕ	Όχι	24 h
9	ΛΞ	1,0027	ΣΕ	Όχι	24 h
10	ΛΞ	1,0033	ΣΕ	Ναι	1 h
11	ΛΞ	1,0040	ΥΕ		30 min
12	ΛΞ	10,000	ΥΕ		30 min
13	ΣΞ	10,000	ΥΕ		30 min
14	ΣΞ	50,000	ΣΕ	Ναι	1 h 30 min

ΥΠΟΜΝΗΜΑ	
ΣΞ	Συμβατική ξήραση
ΛΞ	Λυοφιλιωτική ξήραση
ΣΕ	Συμβατική εκχύλιση
ΥΕ	Υπερήχων εκχύλιση

### 5.3.2. Χαρακτηρισμός φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων

Η βασικότερη τεχνική χαρακτηρισμού των φυσικών προσθέτων αφορά τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας με DPPH. Προκειμένου να γίνει ο χαρακτηρισμός αυτός, σε πρώτη φάση, πρέπει να γίνει η προετοιμασία των στερεών δειγμάτων σε μορφή διαλύματος. Έτσι, ζυγίζονται 1.0 mg δείγματος, που εισάγονται εντός φιαλιδίου και έπειτα, διαλύονται σε 2ml του διαλύτη EtOH/H<sub>2</sub>O (70:30). Το τελικό διάλυμα (C=0.5 mg/ml), όπως παραλαμβάνεται μετά από καλή ανάδευση, υπό ήπια θέρμανση εντός υδατόλουτρου είναι αυτό με το οποίο γίνεται η **στατική** ανάλυση DPPH, σύμφωνα με την κάτωθι μεθοδολογία [8]:

- (1) Ζύγιση 10 mg DPPH σε αναλυτικό ζυγό (τύπος M2P, Sartorius) και τοποθέτηση αυτού εντός ογκομετρικής φιάλης των 100 ml.
- (2) Πλήρωση της φιάλης με διαλύτη EtOH/H<sub>2</sub>O (70:30).
- (3) Ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 30 min, υπό σκοτάδι.
- (4) Προετοιμασία microplate σύμφωνα με τις ποσότητες του Πίνακα 7.
- (5) Αναμονή 30 min μετά την πλήρωση του microplate.
- (6) Μέτρηση απορρόφησης με φασματόμετρο UV-Vis (τύπος SpectraMax 250, Molecular Devices) στα 515 nm.

**Πίνακας 7. Ενδεικνυόμενος τρόπος πλήρωσης του microplate για τη μέθοδο DPPH**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>A</b>	<b>BLANK</b>											
<b>DPPH</b>	100	100	100	200	200	200	0	0	0	0	0	0
<b>EtOH/H<sub>2</sub>O</b>	100	100	100	0	0	0	200	200	200	0	0	0
<b>Stock</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>B</b>	<b>DKO1</b>											
<b>DPPH</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>EtOH/H<sub>2</sub>O</b>	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
<b>Stock</b>	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20
<b>C</b>	<b>DKO2</b>											
<b>DPPH</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>EtOH/H<sub>2</sub>O</b>	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
<b>Stock</b>	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20
<b>D</b>	<b>DKO3</b>											
<b>DPPH</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>EtOH/H<sub>2</sub>O</b>	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
<b>Stock</b>	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20
<b>E</b>	<b>DKO4</b>											
<b>DPPH</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>EtOH/H<sub>2</sub>O</b>	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
<b>Stock</b>	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20
<b>F</b>	<b>DKO5</b>											
<b>DPPH</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>EtOH/H<sub>2</sub>O</b>	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
<b>Stock</b>	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20
<b>G</b>	<b>DKO6</b>											
<b>DPPH</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>EtOH/H<sub>2</sub>O</b>	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
<b>Stock</b>	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20
<b>H</b>	<b>DKO7</b>											
<b>DPPH</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>EtOH/H<sub>2</sub>O</b>	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
<b>Stock</b>	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20

Αναλυτικότερα, προς επεξήγηση του Πίνακα 7, το microplate περιλαμβάνει 8 σειρές (A-H) με 12 θέσεις πλήρωσης (στήλες πίνακα). Η πλήρωση κάθε σειράς γίνεται με την προσθήκη των DPPH, EtOH/H<sub>2</sub>O ή και Stock στις ποσότητες που δίνονται στα κουτάκια του Πίνακα 7 ανά θέση πχ. στη θέση 1 της σειράς A τοποθετούνται 100 μL DPPH και 100 μL διαλύτη EtOH/H<sub>2</sub>O, απουσία Stock, στη θέση 4 της σειράς B τοποθετούνται 100μL DPPH, 20μL διαλύτη EtOH/H<sub>2</sub>O με 80 μL Stock κοκ.

Με την ολοκλήρωση του προσδιορισμού αντιοξειδωτικής δράσης με DPPH, **πέντε** από τα συνολικά δείγματα, επιλέγονται για περαιτέρω χαρακτηρισμό. Συγκεκριμένα, τα πέντε δείγματα που παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές του IC<sub>50</sub>, υποβάλλονται σε αναλύσεις προσδιορισμού της ολικής περιεκτικότητας σε ολικά φαινολικά (TPC) και φλαβονοειδή (TFC). Προκειμένου να γίνει ο χαρακτηρισμός αυτός, αρχικά πρέπει να γίνει η προετοιμασία των δειγμάτων σε μορφή διαλύματος. Προς αυτό το σκοπό, πραγματοποιείται ζύγιση 0.8 mg προϊόντος, το οποίο εισάγεται εντός φιαλιδίου και έπειτα, διαλύεται σε 1ml διαλύτη EtOH/H<sub>2</sub>O (70:30). Το τελικό διάλυμα (C=0.8 mg/ml), όπως παραλαμβάνεται μετά από καλή ανάδευση υπό ήπια θέρμανση εντός υδατόλουτρου είναι αυτό με το οποίο γίνονται και οι υπόλοιπες ποιοτικές αναλύσεις.

### Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε ολικά φαινολικά (TPC) [9]

- (1) Ανάμιξη 20 μl δείγματος και 1000μl απιονισμένο H<sub>2</sub>O εντός φιαλιδίου.
- (2) Ανάδευση σε συσκευή Vortex (τύπος ZX4, Velp).
- (3) Προσθήκη 100μl Folin-Ciocalteu.
- (4) Ηρεμία για 5 min.
- (5) Προσθήκη 300 μl υδατικού δ/τος 20% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και 580 μl απιονισμένο H<sub>2</sub>O.
- (6) Ανάδευση σε συσκευή Vortex.
- (7) Ηρεμία για 60 min σε θερμοκρασία δωματίου και πλήρες σκοτάδι.
- (8) Μέτρηση απορρόφησης με φασματόμετρο UV-Vis (τύπος V-770 UV-Vis/NIR, Jasco) στα 755 nm.

Η μέθοδος πραγματοποιείται **2 φορές** ανά δείγμα, ώστε να εξασφαλιστεί επαναληψιμότητα. Επίσης, πραγματοποιείται για δύο «**τυφλά**» δείγματα, τα οποία αντί για 20μl δείγματος, περιέχουν 20μl καθαρού διαλύτη, με στόχο να εκτιμηθεί η απορρόφηση που οφείλεται αποκλειστικά στα υπόλοιπα αντιδραστήρια.

### Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε ολικά φλαβονοειδή [10]

- (1) Ανάμιξη 125 μl δείγματος με 75 μl υδατικού δ/τος 5% NaNO<sub>2</sub> εντός φιαλιδίου.
- (2) Ηρεμία για 6 min.
- (3) Προσθήκη 150 μl υδατικού δ/τος 10% AlCl<sub>3</sub>.
- (4) Ηρεμία για 5 min.
- (5) Προσθήκη 750 μl υδατικού δ/τος NaOH (1 M).
- (6) Αραίωση σε τελικό όγκο 2.5 ml (προσθήκη 1.4 ml) με απιονισμένο νερό.
- (7) Επώαση 15 min σε θερμοκρασία δωματίου, στο σκοτάδι.
- (8) Μέτρηση απορρόφησης με φασματόμετρο UV-Vis (τύπος V-770 UV-Vis/NIR, Jasco) στα 510 nm.

Η μέθοδος πραγματοποιείται **2 φορές** ανά δείγμα, ώστε να εξασφαλιστεί επαναληψιμότητα. Επίσης, πραγματοποιείται για δύο «**τυφλά**» δείγματα, τα οποία αντί για 125 μl δείγματος περιέχουν 125 μl καθαρού διαλύτη, με στόχο να εκτιμηθεί η απορρόφηση που οφείλεται αποκλειστικά στα υπόλοιπα αντιδραστήρια.

Αναφορικά με τη χρήση του φασματόμετρου UV-Vis, κάθε φορά πριν τη μέτρηση ενός δείγματος, γίνεται η μέτρηση "blank", αποκλειστικά με απιονισμένο, καθαρό νερό. Καθώς τα διαλύματα προς εξέταση θεωρούνται υδατικά, λόγω του κυρίαρχου ποσοστού του νερού που περιέχουν, ως "blank" μετρήσεις θεωρούνται αυτές για τις οποίες υφίσταται νερό και στις δύο κυψελίδες του οργάνου. Για τις μετρήσεις των δειγμάτων, στη κυψελίδα αναφοράς εισάγεται επίσης, απιονισμένο νερό.

Βάσει των αποτελεσμάτων των μεθόδων που περιεγράφηκαν, επιλέγεται τέλος, **ένα** μόνο δείγμα ως το «βέλτιστο» όλων. Συγκεκριμένα, πρόκειται για το δείγμα που παρουσιάζει τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε φαινολικές ενώσεις και το οποίο θα παραχθεί εκ νέου, σε μεγαλύτερες ποσότητες κατά το scale-up.

### 5.3.3. Scale-up

Γενικά, ισχύει ότι η προσομοίωση μιας σειράς διεργασιών βιομηχανικής κλίμακας στα πλαίσια ενός εργαστηρίου δεν είναι εύκολη υπόθεση. Για αυτόν το λόγο, κατά το scale-up της βέλτιστης μεθοδολογίας απομόνωσης και συγκέντρωσης φυσικών αντιοξειδωτικών, όπως αυτή σχεδιάζεται με βάση τα προγενέστερα στάδια της πειραματικής διαδικασίας, υφίστανται ορισμένες τροποποιήσεις ανά σημεία. Τελικά, η μεθοδολογία προσαρμόζεται ως ακολούθως:

**50g** ξηρού SCR ζυγίζονται με αναλυτικό ζυγό (τύπος Explorer, OHAUS) και τοποθετούνται εντός προζυγισμένου ποτηριού ζέσεως 1000ml, όπου προστίθενται επίσης, **500 ml** διαλύτη EtOH/H<sub>2</sub>O (70:30). Έτσι, η αναλογία είναι και πάλι, 10 ml διαλύτη ανά g στερεού δείγματος. Έπειτα, λαμβάνει χώρα συμβατική εκχύλιση εντός θερμαντικού μανδύα (τύπος WHM12034, Witeg) σε θερμοκρασία 60-70°C (εστία θέρμανσης με μαγνητικό αναδευτήρα RCT Basic, IKA), για χρονική διάρκεια **90 min**, υπό ανάδευση. Με το πέρας της εκχύλισης, το εκχύλισμα διηθείται υπό κενό και παραλαμβάνεται το διήθημα εντός προζυγισμένης ογκομετρικής φιάλης 500 ml. Ακολουθεί εξάτμιση με περιστροφικό εξατμιστήρα (Waterbath B-480, Büchi) στους 40°C, υπό σταδιακά ελαττώμενη πίεση (175 έως 50 mbar) για περίπου 5 h. Με την ολοκλήρωση της εξάτμισης, ζυγίζεται εκ νέου η ογκομετρική φιάλη και ακολουθεί ξήρανση υπό κενό (αντλία V-710, Büchi) έως σταθερού βάρους προς πλήρη απομάκρυνση υγρών υπολειμμάτων. Το ξηρό, τελικό προϊόν συλλέγεται, ζυγίζεται, εισάγεται εντός προζυγισμένου φιαλιδίου και φυλάσσεται εντός γυάλινου ξηραντήρα.





Εικόνα 26. Συμβατική εκχύλιση σε θερμαντικό μανδύα (αριστερά) και εξάτμιση σε περιστροφικό εξατμιστήρα (δεξιά)

Η παραπάνω μεθοδολογία πραγματοποιείται **δύο φορές** και έτσι, παρασκευάζονται τα δείγματα DKO15 και DKO16. Τα στερεά προϊόντα των DKO15 και 16 συλλέγονται και αναμιγνύονται μεταξύ τους προς σχηματισμό του δείγματος **DKO15•16**. Καθώς τα δύο δείγματα παρασκευάζονται ακριβώς με την ίδια μέθοδο, η ανάμιξή τους είναι μια αποδεκτή ενέργεια. Επίσης, είναι και απαραίτητη, προκειμένου να συγκεντρωθεί η ζητούμενη συνολική ποσότητα φυσικών αντιοξειδωτικών για την προσομοίωση της βιομηχανικής ανάμιξης με το πολυμερές. Πριν την ανάμιξη, διενεργούνται οι τεχνικές ποιοτικού χαρακτηρισμού, όπως περιεγράφηκαν παραπάνω (DPPH, TPC, TFC), προς αξιολόγηση του κατά πόσο το προϊόν είναι κατάλληλο και «έτοιμο προς χρήση». Συμπληρωματικά, διενεργείται η μέθοδος ATR-FTIR προς ποιοτικό προσδιορισμό των συστατικών που περιλαμβάνει το τελικό προϊόν.

#### 5.3.4. Επιλογή πολυμερικής πρώτης ύλης

Η επιλογή γίνεται με κριτήριο τη μεταβολή του ρυθμού ροής τήγματος (MFR) κατά την εφαρμογή **5 κύκλων** εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα για το εκάστοτε εξεταζόμενο υλικό. Η πρώτη **μέτρηση του δείκτη MFR** πραγματοποιείται και για τους τρεις τύπους, όπως αυτοί παραλαμβάνονται, **πριν** από οποιαδήποτε επεξεργασία.

Εδώ, πρέπει να σημειωθεί ότι η πειραματική μέθοδος μέτρησης του δείκτη, δεν ακολουθεί πιστά τις πρότυπες μεθόδους [11][12], λόγω της προβληματικής ρεολογικής συμπεριφοράς των υλικών στην θερμοκρασία των 230°C. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι τα εξεταζόμενα πολυμερή (με εξαίρεση το PCR) χαρακτηρίζονται ως "injection grade" και όπως είναι αναμενόμενο, εμφανίζουν γρήγορη ροή και σύσταση που δεν επιτρέπει την κοπή των επιμέρους δειγμάτων προς ζύγιση, κατά την διεξαγωγή της μέτρησης του MFR στους 230°C.



Προς διόρθωση αυτού του προβλήματος, αρχικά διενεργούνται κάποιες **δοκιμαστικές** μετρήσεις (tests) βάσει το HPP, προς προσδιορισμό των κατάλληλων συνθηκών διεξαγωγής των μετρήσεων. Τελικά, προκύπτει ότι οι συνθήκες που είναι αποδεκτές και εξυπηρετούν ταυτοχρόνως τους σκοπούς της μέτρησης και για τα τρία υλικά, είναι αυτές που δίνονται ακολούθως:

- (1) Ρύθμιση της συσκευής (τύπος Dynisco Polymer Test Systems Inc LMI Series 4000) με την εντολή "Edit" προς επιλογή της Method A (χειροκίνητη).
- (2) Επιλογή θερμοκρασίας στους 190°C και πίεσης 2,160 kg με χρήση βαριδίων (2,06 kg βαρίδι + 0,1 kg έμβολο) και χρόνο προθέρμανσης στα 240 sec.
- (3) Ζύγιση 5g ποσότητας δείγματος σε αναλυτικό ζυγό (τύπος AB104-S, Mettler Toledo), προς φόρτωση στον κύλινδρο, όπου προσαρμόζεται το έμβολο με το βάρος.
- (4) Εκκίνηση χρόνου μέτρησης όταν το έμβολο φτάσει στην χαραγή και συλλογή με τομή της ποσότητας που εκβάλλεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα.
- (5) Τα δείγματα αφού κρυώσουν, ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 1 mg.



**Εικόνα 27. Συσκευή μέτρησης ρυθμού ροής τήγματος του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών**

Μετά τον υπολογισμό του δείκτη MFR για τους τρεις τύπου πολυπροπυλενίου, έπεται η διεργασία εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. Η διεργασία αυτή, αφορά αποκλειστικά τα Scrap και PCR PP. Ο λόγος είναι ότι το HPP, λόγω της υψηλότερης ποιότητάς του δεν πρόκειται να εξεταστεί, παρά μόνο σαν πιθανή επιλογή πρώτης ύλης για ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών σε masterbatch. Η επεξεργασία των δύο αυτών υλικών πραγματοποιείται σε τυπικές συνθήκες, όπως ορίζονται από τη βιβλιογραφία [13], με την εκβολή να διεξάγεται

σε 2 διαφορετικές θερμοκρασίες. Απώτερος σκοπός είναι η μελέτη της μεταβολής του δείκτη, κατά την επανεπεξεργασία των Scrap και PCR PP (δίχως την παρουσία σταθεροποιητικών προσθέτων) προς η επιλογή αυτού με την μεγαλύτερη **αστάθεια**, κατά την διάρκεια των συνολικά πέντε κύκλων εκβολής.

Η ακριβής μεθοδολογία αναφορικά με την διεργασία εκβολής είναι:

- (1) **500 g** υλικού ζυγίζονται συνολικά με χρήση αναλυτικού ζυγού.
- (2) Η λειτουργία του μονοκόχλιου εκβολέα (PLE 330 Brabender L/D = 11) ρυθμίζεται σε 50rpm και **190°C** σε κάθε ζώνη.
- (3) Το υλικό τροφοδοτείται στον μονοκόχλιο εκβολέα.
- (4) Μετά την εκβολή, το υλικό διέρχεται από λουτρό 25°C (waterbath), όπου ψύχεται.
- (5) Το προϊόν συλλέγεται, τεμαχίζεται και τοποθετείται σε πλαστικά σακουλάκια.
- (6) Ζυγίζεται η συνολική ποσότητα των πέλετς και υπολογίζονται οι % απώλειες.
- (7) Περίπου **80 g** υλικού κατακρατούνται (μελλοντικοί χαρακτηρισμοί) και η υπόλοιπη ποσότητα τροφοδοτείται στον εκβολέα για έναν νέο κύκλο εκβολής.
- (8) Η μεθοδολογία επαναλαμβάνεται έως ότου έχουν ολοκληρωθεί συνολικά **πέντε** κύκλοι για καθένα από τα δύο εξεταζόμενα υλικά.
- (9) Η παραπάνω σειρά διεργασιών επαναλαμβάνεται και για τη θερμοκρασία των **210°C** σε όλες τις ζώνες του εκβολέα, τόσο για το Scrap, όσο και για το PCR PP.
- (10) Όλα τα παραλαμβανόμενα δείγματα οδηγούνται προς μέτρηση του MFR, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιεγράφηκε παραπάνω.



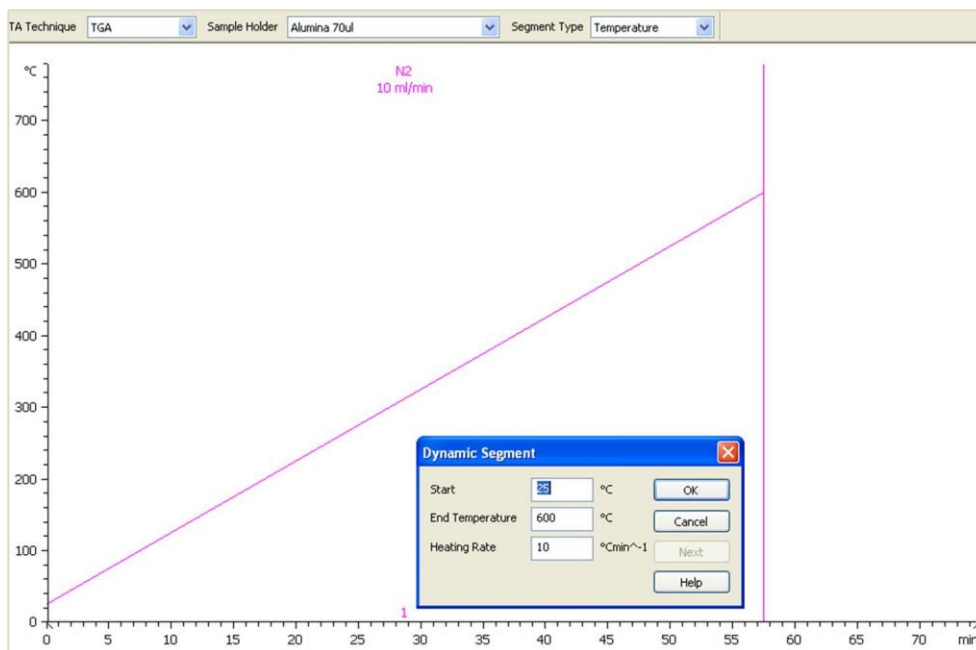
Εικόνα 28. Μονοκόχλιος εκβολέας του Εργαστηρίου Τεχνολογίας πολυμερών

### 5.3.5. Ποιοτική ανάλυση & Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης

Ακολουθώς, πραγματοποιείται περαιτέρω μελέτη των ποιοτικών χαρακτηριστικών της πρώτης ύλης που επιλέγεται ως κατάλληλη για σταθεροποίηση. Ταυτοχρόνως, εξετάζεται και το παρθένο ομοπολυπροπυλένιο (HPP), ως μέτρο αναφοράς και σύγκρισης των τελικών αποτελεσμάτων. Οι επιπρόσθετες μέθοδοι που λαμβάνουν χώρα για τον χαρακτηρισμό των εξεταζόμενων υλικών αναλύονται ακολούθως:

#### 5.3.5.1. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με δείγματα μάζας μεταξύ 10-60 mg. Αρχικά, εκκινείται η μονάδα ελέγχου του οργάνου (TGA/DSC HT1 STARe System, Mettler Toledo), ο υπολογιστής και η διοχέτευση αερίου αζώτου (N<sub>2</sub>) με ρυθμό 10 ml/min. Μετά από αναμονή 1h προς προετοιμασία της συσκευής, ζυγίζεται η απαραίτητη ποσότητα δείγματος που τοποθετείται στον χημικά αδρανή υποδοχέα (alumina pan 70 μl). Στη θέση αναφοράς τοποθετείται ένας κενός δειγματοφορέας. Τέλος, εκτελούνται οι μετρήσεις με τις ρυθμιζόμενες παραμέτρους, οι οποίες είναι ίδιες για όλα τα δείγματα και δίνονται στην Εικόνα 29. Συγκεκριμένα, πρόκειται για διεργασία θέρμανσης (25-600°C) με σταθερό ρυθμό 10°C/min.

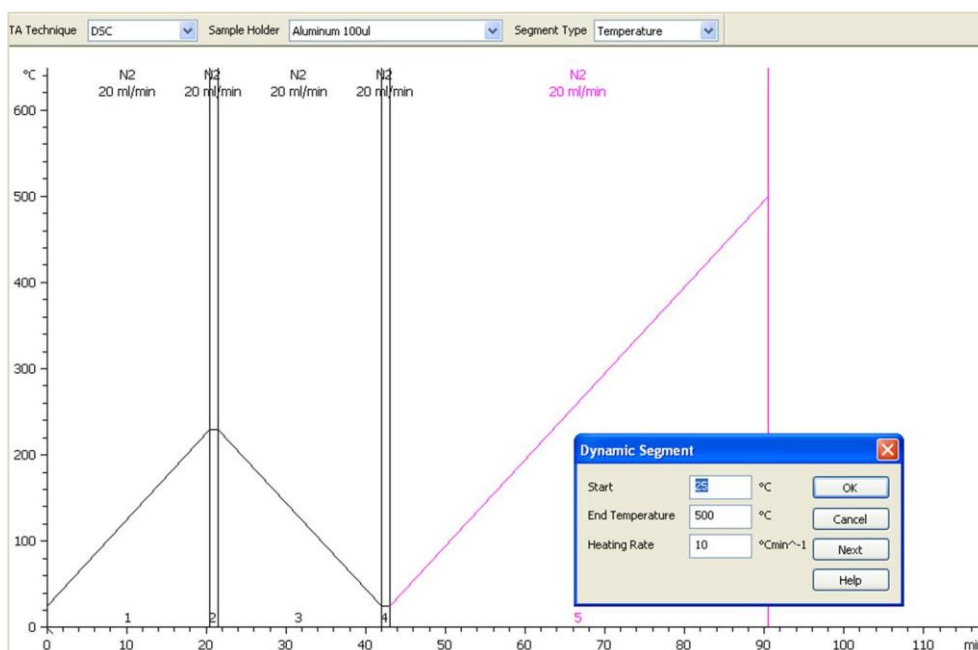


Εικόνα 29. Θερμοκρασιακό προφίλ εξέτασης δειγμάτων με TGA

**Σημείωση:** Σε περιπτώσεις υλικών με χαμηλή θερμοχωρητικότητα, όπως είναι τα πολυμερή, μεγάλη ποσότητα δείγματος οδηγεί σε εμφάνιση βαθμίδων θερμοκρασίας στο δείγμα, με αποτέλεσμα την ανομοιόμορφη κατανομή της και απροσδιόριστες συνέπειες στο μηχανισμό θερμικής διάσπασης.

### 5.3.5.2. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Οι μετρήσεις DSC πραγματοποιούνται με δείγματα μικρής ποσότητας μεταξύ των 5-10 mg. Αρχικά, εκκινείται η μονάδα ελέγχου του οργάνου (DSC 1/700 Stare System, Mettler Toledo), ο υπολογιστής και η διοχέτευση αερίου αζώτου ( $N_2$ ) με ρυθμό 20 ml/min. Έπειτα, τόσο ο δειγματοφορέας, όσο και το κενό καψίδιο αναφοράς (aluminum pans, 40μl) σφραγίζονται και τοποθετούνται στον φούρνο. Τέλος, εκτελούνται οι μετρήσεις με τις παραμέτρους, οι οποίες είναι ίδιες για όλα τα δείγματα και δίνονται στην Εικόνα 30. Συγκεκριμένα, πρόκειται για διαδοχικές διεργασίες θέρμανσης (25-230°C) - ψύξης (έως 25°C) - θέρμανσης (25-500°C) με σταθερό ρυθμό 10°C/min.



Εικόνα 30. Θερμοκρασιακό προφίλ εξέτασης δειγμάτων με DSC



Εικόνα 31. Όργανα DSC (αριστερά) και TGA (δεξιά) του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών

### 5.3.5.3. Φασματομετρία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier με την Τεχνική Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (ATR-FTIR)

Η ανάλυση με φασματομετρία ATR-FTIR συνήθως, δεν απαιτεί προδιεργασία των δειγμάτων πριν τη διεξαγωγή των μετρήσεων. Ωστόσο, στη προκειμένη περίπτωση, επειδή η κοίλη εξωτερική επιφάνεια των πέλετς, δυσχεραίνει την αποτελεσματική επαφή με τον κρύσταλλο του οργάνου, απαιτείται μετασχηματισμός αυτών, σε μια πιο επίπεδη μορφή επιφάνειας. Η μορφοποίηση πραγματοποιείται χειροκίνητα, με χρήση κατάλληλης πένσας.

Έπειτα, στο λογισμικό (Opus) του οργάνου (τύπος αAlpha-P, Bruker) ορίζονται οι επιθυμητές παράμετροι για διεξαγωγή των μετρήσεων. Συγκεκριμένα, επιλέγεται η καταγραφή της **διαπερατότητας** (Transmittance) της ενέργειας για το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα  $4000-400\text{cm}^{-1}$ , ανάλυσης (Resolution)  $4\text{cm}^{-1}$  και με διεξαγωγή συνολικά, 16 scans. Πριν από την εξέταση των δειγμάτων, πραγματοποιείται «τυφλή» μέτρηση, δηλαδή μια μέτρηση χωρίς δείγμα επάνω στον κρύσταλλο. Η διαδικασία αυτή αποσκοπεί στην αποθήκευση του φάσματος που δίνει η ατμόσφαιρα και το περιβάλλον, ώστε να αποκλειστούν οι κορυφές που μπορεί να οφείλονται σε εξωτερικούς παράγοντες, όπως πχ. υγρασία  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  κλπ.



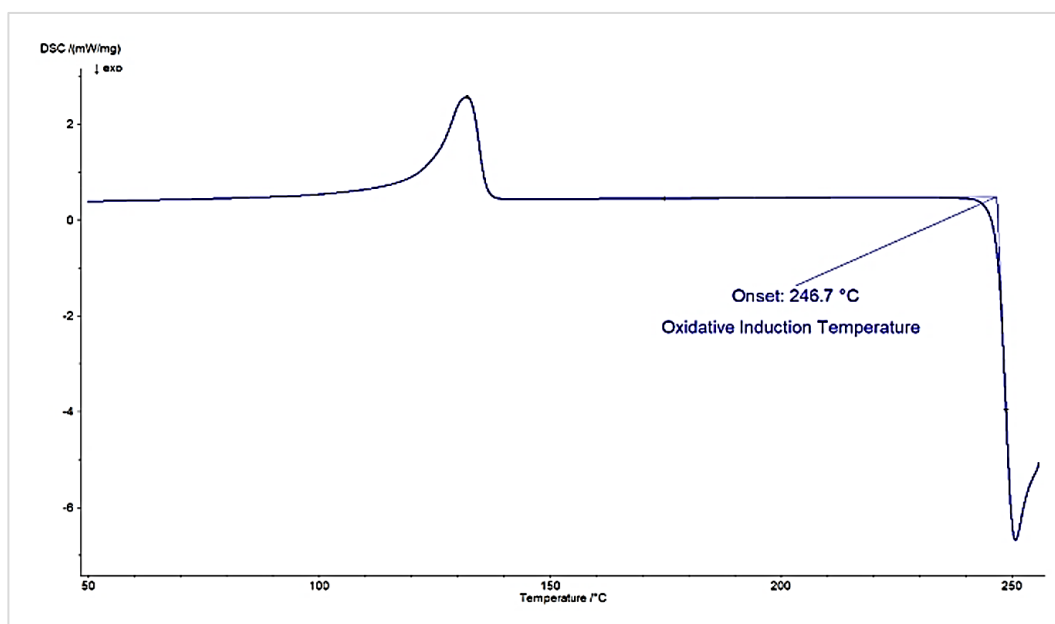
Εικόνα 32. Όργανο ATR-FTIR του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών

### 5.3.5.4. Οξειδωτική Υποβάθμιση με Δυναμική Μέθοδο (OOT)

Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με δείγματα μικρής ποσότητας μάζας, μεταξύ 5-10 mg. Αρχικά, εκκινείται η μονάδα ελέγχου του οργάνου DSC, ο υπολογιστής και η διοχέτευση του οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ) ή αέρα με ρυθμό 50 ml/min. Έπειτα, ο δειματοφορέας και το κενό καψίδιο αναφοράς (aluminum pans) σφραγίζονται και τοποθετούνται στον φούρνο. Οι μετρήσεις εκτελούνται με τις ρυθμισμένες παραμέτρους, οι οποίες είναι ίδιες για όλα τα δείγματα. Συγκεκριμένα, πρόκειται για διεργασία θέρμανσης ( $30-450^\circ\text{C}$ ) με σταθερό ρυθμό  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Η διαδικασία ολοκληρώνεται λίγο μετά την εμφάνιση της εξώθερμης καμπύλης στο γράφημα. Ως δείκτης OOT (oxidative onset temperature) ορίζεται η τιμή της θερμοκρασίας στην οποία γίνεται η έναρξη της οξειδωτικής υποβάθμισης. [10][13][14]



Ένα τυπικό γράφημα, όπως προκύπτει κατά τη διεξαγωγή της δυναμικής μεθόδου ελέγχου της οξειδωτικής υποβάθμισης μιας πολυολεφίνης, όπως το HDPE, δίνεται παραδειγματικά στο Σχήμα 7. Το σημείο όπου εμφανίζεται η εξώθερμη καμπύλη (με φορά προς τα κάτω), αφορά την αρχή της οξειδωτικής υποβάθμισης και συνεπώς, η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται δίνει τον δείκτη OOT.



Σχήμα 7. Τυπικό γράφημα Δυναμικής Μεθόδου για το HDPE [12]

#### 5.3.5.5. Οξειδωτική Υποβάθμιση με Ισοθερμοκρασιακή Μέθοδο (OIT)

Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με δείγματα μικρής ποσότητας μάζας, μεταξύ 5-10 mg. Αρχικά, εκκινείται η μονάδα ελέγχου του οργάνου DSC, ο υπολογιστής και η διοχέτευση αζώτου με ρυθμό 50ml/min. Ο δειγματοφορέας και το κενό καψίδιο αναφοράς (aluminium pans) σφραγίζονται και τοποθετούνται στον φούρνο. Ακολουθώντας, ξεκινά θέρμανση με ρυθμό 10°C/min στο φέρον άζωτο, έως την θερμοκρασία των 200°C. Όταν επιτευχθεί η εν λόγω θερμοκρασία, το φέρον άζωτο αντικαθίσταται από φέρον οξυγόνο ή αέρα με τον **ίδιο** ρυθμό παροχής. Από αυτό το σημείο και έπειτα, η ισοθερμοκρασιακή μέτρηση διαρκεί 40 min. Ο δείκτης OIT (oxidative induction time) ταυτίζεται με τον χρόνο που παρεμβάλλεται από την στιγμή εκκίνησης της παροχής του οξυγόνου ή αέρα, έως την στιγμή έναρξης της οξειδωτικής υποβάθμισης, δηλαδή την εμφάνιση εξώθερμης καμπύλης στο γράφημα DSC [10][13][14].

### 5.3.6. Προετοιμασία Masterbatch

Η ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών στο πολυμερές προς σταθεροποίηση δεν πραγματοποιείται απευθείας, αλλά μεσολαβεί η προετοιμασία του κατάλληλου masterbatch. Ένα masterbatch γενικά, εξυπηρετεί στην διασφάλιση ομοιόμορφης και αποτελεσματικής διασποράς των προσθέτων στην τελική πολυμερική μήτρα, ενώ παράλληλα προσφέρει ευχέρεια κατά την ανάμιξη στην προσαρμογή της τελικής επιθυμητής περιεκτικότητας. Ειδικότερα, για τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα, η περιεκτικότητά τους σε ένα masterbatch κυμαίνεται συνήθως, γύρω στο 5-10%, έτσι ώστε να υπάρχουν πάντα τα απαραίτητα περιθώρια αραίωσης, κατά τη μετέπειτα ανάμιξη με το υλικό προς σχηματισμό του "compound". Ένα masterbatch μπορεί να παραχθεί με αξιοποίηση, τόσο του πολυμερούς ενδιαφέροντος, όσο και ενός άλλου συμβατού με αυτό, όπως πχ. το LDPE χρησιμοποιείται για τη παραγωγή masterbatch που πρόκειται να αναμιχθεί με άλλες πολυολεφίνες [15].

Στα πλαίσια της επικείμενης πειραματικής διαδικασίας, αν και ο γενικός σχεδιασμός της διεργασίας παραγωγής του masterbatch βασίζεται σε βιβλιογραφικές αναφορές, κρίνεται απαραίτητη η διεξαγωγή κάποιων δοκιμαστικών τεστ προς διασφάλιση της αξιοπιστίας και αποτελεσματικότητας του. Οι δοκιμές γίνονται δίχως την προσθήκη των αντιοξειδωτικών και εξετάζονται αποκλειστικά, οι συνθήκες λειτουργίας του δικόχλιου εκβολέα. Βάσει των δοκιμών, προσδιορίζονται τυχόν προσαρμογές και τροποποιήσεις του αρχικού σχεδιασμού και τέλος, πραγματοποιείται ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών στο masterbatch.

Αναφορικά με το **υπολογιστικό** μέρος του σχεδιασμού, αρχικά λαμβάνονται υπόψη τόσο οι πρακτικοί περιορισμοί που αφορούν την παραγόμενη **ποσότητα** των τελικών φυσικών αντιοξειδωτικών, όσο και αυτοί που σχετίζονται με το διαθέσιμο εργαστηριακό εξοπλισμό. Έτσι, οι ποσότητες που προκύπτουν ανά διεργασία και περιγράφονται παρακάτω, έχουν ως αρχική βάση το γεγονός ότι:

- 1) Η συγκέντρωση των φυσικών αντιοξειδωτικών στο τελικό compound πρέπει να κυμαίνεται γύρω στο 1% [13][16]
- 2) Η διαθέσιμη ποσότητα φυσικών αντιοξειδωτικών στα πλαίσια της επικείμενης πειραματικής εργασίας είναι γύρω στα 4.5-5.0 g.

Με γνώμονα τα παραπάνω, οι υπολογισμοί, όπως διεξάγονται αναλυτικά σε φύλλο excel, δίνουν τα ποσοτικά μεγέθη με τα οποία υλοποιούνται οι διεργασίες και παρουσιάζονται αναλυτικά ακολούθως:

Η **συνολική** ποσότητα του masterbatch που παρασκευάζεται αφορά **δύο** δόσεις (batches) της παραγωγής του τελικού προϊόντος (compound):

$$\text{Masterbatch} = 96\% \text{ Πολυμερική μήτρα} + 4\% \text{ Φυσικά αντιοξειδωτικά}$$

και σε ποσοτική κλίμακα, για την παραγωγή **100 g masterbatch** γίνεται ανάμιξη με:

- **96 g** πολυμερικής μήτρας (PCR PP)
- **4 g** φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων

Σημειώνεται ότι στην πράξη, οι ποσότητες είναι λίγο μεγαλύτερες, όμως η αναλογία είναι σταθερή. Έτσι, στο τέλος της διεργασίας, παρά τις απώλειες σε υλικό, παραλαμβάνεται ικανή ποσότητα masterbatch για χρήση στα επόμενα πειραματικά στάδια.



Εικόνα 33. Δικόχλιος εκβολέας του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών

#### 5.3.6.1. Παραμετροποίηση

Η παραμετροποίηση γίνεται με δοκιμαστικές μετρήσεις σε δικόχλιο εκβολέα (Haake, Thermo Fisher, PTW16, διαστάσεις μήτρας L/D = 25), σύμφωνα με δύο πιθανά σενάρια συνθηκών λειτουργίας, όπως δίνονται στο Πίνακα 8. Οι συνθήκες που εξασφαλίζουν την ομαλή διεξαγωγή της εκβολής είναι και αυτές που επιλέγονται για την επακόλουθη προετοιμασία του masterbatch. Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά (δηλαδή πραγματικές τιμές ροπής, πίεσης, στροφών), καταγράφονται καθ' όλη την διάρκεια των δοκιμών και εξετάζονται περαιτέρω, πριν την τελική αξιολόγηση.

Πίνακας 8. Οι επιμέρους παράμετροι ανά δοκιμή (test) [11]

A/A TEST	1	2
Στροφές [rpm]	30	50
Θερμοκρασία [°C]	190	200



### 5.3.6.2. Παραγωγή Masterbatch

Βάσει τα αποτελέσματα της δοκιμαστικής λειτουργίας στο δικόχλιο εκβολέα διαμορφώνεται εν τέλει η μέθοδος παραγωγής του masterbatch:

- (1) Επίτευξη κοκκομετρικής ομοιογένειας φυσικών αντιοξειδωτικών (Εικόνα 34).
- (2) Ζύγιση 4g φυσικών αντιοξειδωτικών και 96 g πολυμερούς σε αναλυτικό ζυγό (τύπος AB104-S, Mettler Toledo).
- (3) Χειροκίνητη ανάμιξη εντός προζυγισμένου πλαστικού κουτιού, αλλά και με Vortex.
- (4) Ζύγιση πλαστικού κουτιού και υπολογισμός (%) απωλειών σε αντιοξειδωτικά μετά την χειροκίνητη ανάμιξη.
- (5) Καθαρισμός δικόχλιου εκβολέα με περίπου 50 g καθαρό, παρθένο πολυμερές.
- (6) Εισαγωγή μίγματος στον δικόχλιο εκβολέα, όπου πραγματοποιείται ένας κύκλος εκβολής στους 200°C (σε όλες τις ζώνες), με στροφές 50 rpm.
- (7) Εισαγωγή προϊόντος στον τεμαχιστή (pelletizer) και συλλογή πέλετς σε polybags.
- (8) Ζύγιση τελικού προϊόντος, υπολογισμός (%) απωλειών μάζας και αποθήκευση του masterbatch σε σκιερό και δροσερό μέρος.



Εικόνα 34. Κοκκομετρία φυσικών αντιοξειδωτικών πριν και μετά την επεξεργασία

### 5.3.7. Παραγωγή Compound

Μετά από τη προετοιμασία του masterbatch, έπεται η ανάμιξη με το εξεταζόμενο πολυμερές προς σταθεροποίηση και η παραγωγή του λεγόμενου "compound". Η συνολική διεργασία σχεδιάζεται επίσης, σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές [13], τις παραμέτρους, αλλά και τους υπολογισμούς του αρχικού σχεδιασμού, όπως αναλύθηκε παραπάνω.

Η ανάμιξη του masterbatch με το πολυμερές προς σταθεροποίηση πραγματοποιείται ανά παρτίδες (batches), εντός δικόχλιου εκβολέα, σε αναλογία:

$$\text{Compound} = 75\% \text{ Εξεταζόμενο πολυμερές} + 25\% \text{ Masterbatch}$$

και σε ποσοτικό πλαίσιο, για την παραγωγή **192 g compound ανά batch** γίνεται ανάμιξη:

- **48 g** masterbatch
- **144 g** πολυμερές προς σταθεροποίηση

Έτσι, η ακριβής μέθοδος παραγωγής του compound είναι η ακόλουθη:

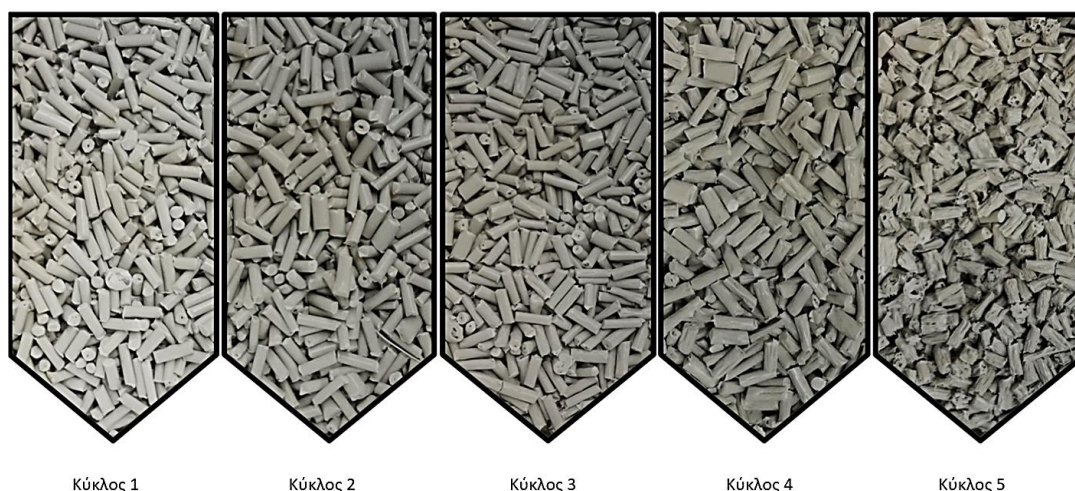
- (1) Χειροκίνητη ανάμιξη masterbatch και πολυμερούς, εντός πλαστικού κουτιού και με χρήση Vortex.
- (2) Καθαρισμός δικόχλιου εκβολέα με περίπου 50 g καθαρό, παρθένο πολυμερές.
- (3) Εισαγωγή μίγματος στον δικόχλιο εκβολέα, όπου πραγματοποιείται ένας κύκλος εκβολής σε 200°C (σε όλες τις ζώνες) και με στροφές 70 rpm.
- (4) Εισαγωγή προϊόντος εκβολής στον τεμαχιστή (pelletizer) και συλλογή πέλετς σε polybags.
- (5) Ζύγιση τελικού προϊόντος, υπολογισμός (%) απωλειών μάζας και αποθήκευση του compound σε σκιερό και δροσερό μέρος.

### 5.3.8. Επανεπεξεργασία & Έλεγχος σταθεροποίησης

Το compound παραλαμβάνεται σε δύο παρτίδες (batches), κάθε μία από τις οποίες πρόκειται να υποβληθεί σε επανεπεξεργασία πέντε κύκλων εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. Οι βασικές παράμετροι της εκβολής ρυθμίζονται ίδιες και για τις δύο παρτίδες, όμως υπάρχει μια σημαντική διαφοροποίηση στις επιμέρους πειραματικές μεθοδολογίες και αυτή είναι ότι για την μία από τις δύο παρτίδες πραγματοποιείται ξήρανση **μεταξύ** των διαδοχικών κύκλων. Τα αποτελέσματα από την συνολική σειρά διεργασιών εξετάζονται και για τα δύο batches, συγκρίνονται μεταξύ τους και τέλος, αξιολογούνται προς επιλογή της βέλτιστης μεθόδου. Η αξιολόγηση γίνεται με βασικό κριτήριο το ρυθμό ροής τήγματος (MFR).

#### ✚ **Batch N°1 (χωρίς ενδιάμεσες ξηράνσεις)**

- (1) Καθαρισμός μονοκόχλιου εκβολέα με το παρθένο, καθαρό πολυμερές.
- (2) Εισαγωγή του Batch N°1 στον μονοκόχλιο εκβολέα στους 190°C (σε όλες τις ζώνες) και στροφές 50 rpm.
- (3) Εισαγωγή προϊόντος εκβολής στο pelletizer.
- (4) Κατακράτηση 25 g από το προϊόν, ενώ το υπόλοιπο υποβάλλεται σε νέο κύκλο εκβολής υπό τις ίδιες παραμέτρους.
- (5) Επανάληψη των βημάτων 2 έως 4 μέχρι το υλικό να έχει υποστεί συνολικά, πέντε κύκλους εκβολής στον μονοκόχλιο εκβολέα.
- (6) Ξήρανση εντός φούρνου (τύπος SM 400, Memmert) όλων των δειγμάτων στους 75°C για 2 h. [17]
- (7) Διεξαγωγή μέτρησης του ρυθμού ροής τήγματος (MFR), σύμφωνα με την μέθοδο που αναγράφεται στην παράγραφο 5.3.4, για το υλικό από κάθε έναν από τους κύκλους εκβολής και με **επανάληψη**.



**Εικόνα 35. Μορφολογία και φυσική κατάσταση προϊόντος επανεπεξεργασίας στον μονοκόχλιο εκβολέα για το Batch N°1**

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 35, το υλικό που προκύπτει μετά από τον εκάστοτε κύκλο εκβολής παρουσιάζεται σταδιακά με μορφολογική υποβάθμιση, αναφορικά με τα εξωτερικά του χαρακτηριστικά. Η σταδιακή κλιμάκωση είναι τέτοια που κρίνεται απαγορευτική στα πλαίσια μιας τυπικής παραγωγής πολυμερών προς εμπορική χρήση. Καθώς πρέπει να αντιμετωπιστεί λοιπόν, εξετάζεται το σενάριο διεξαγωγής ενδιάμεσων ξηράνσεων, πριν από κάθε κύκλο εκβολής, προς απομάκρυνση τυχόν υγρασίας, στην οποία μπορεί να οφείλεται αυτή η αρνητική επίπτωση στο προϊόν. Η μέθοδος αναπροσαρμόζεται ως ακολούθως:

#### **🚦 Batch N°2 (με ενδιάμεσες ξηράνσεις)**

- (1) Καθαρισμός μονοκόχλιου εκβολέα με το παρθένο καθαρό πολυμερές.
- (2) Εισαγωγή του Batch N°2 στον μονοκόχλιο εκβολέα στους 190°C (σε όλες τις ζώνες) και στροφές 50 rpm.
- (3) Εισαγωγή προϊόντος εκβολής στο pelletizer.
- (4) Ξήρανση εντός φούρνου (τύπος SM 400, Memmert) στους 75°C για 2 h [17].
- (5) Κατακράτηση 25 g προϊόν, ενώ το υπόλοιπο υποβάλλεται σε νέο κύκλο εκβολής.
- (6) Επανάληψη των βημάτων 2 έως 5 μέχρι το υλικό να έχει υποστεί συνολικά, πέντε κύκλους εκβολής (με 5 επακόλουθες ξηράνσεις).
- (7) Διεξαγωγή μέτρησης του ρυθμού ροής τήγματος (MFR), σύμφωνα με την μέθοδο που αναγράφεται στην παράγραφο 5.3.4, για το υλικό από κάθε έναν από τους κύκλους εκβολής και με **επανάληψη**.

Με την επιλογή της αποτελεσματικότερης μεθόδου, πραγματοποιούνται συμπληρωματικές μέθοδοι χαρακτηρισμού, όπως αναλύθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Ολοκληρώνεται έτσι, η πλήρης ποιοτική ανάλυση του τελικού και δυνητικά σταθεροποιημένου προϊόντος της πειραματικής εργασίας, η οποία αξιολογείται διεξοδικά, στα επόμενα κεφάλαια.

## Βιβλιογραφία

- [1] Παπασπυρίδης Κ.Δ. Παλκοπούλου Σ. Guinot C. Dole P. Joly C. (2015). «Ποιοτικός και ημι-ποσοτικός προσδιορισμός ρυπαντών σε ανακυκλώσιμο απορρίμματα πολυολεφινών». 10<sup>ο</sup> ΠΕΣΧΜ. Πάτρα.
- [2] Gregorová A. et al. (2005). "Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene". *Polym Degrad Stabil*, 89(3), pp.553-558.
- [3] Kirschweg B. et al. (2017). "Natural antioxidants as stabilizers for polymers". *Polym Degrad Stabil*, 145, pp.25-40.
- [4] Silva M. et al. (2020). "Obtaining Bioactive Compounds from the Coffee Husk (*Coffea arabica* L.) Using Different Extraction Methods". *Molecules*, 26(1), p.46.
- [5] Pubchem. "Ethanol". Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol>
- [6] Panusa A. et al. (2013). "Recovery of Natural Antioxidants from Spent Coffee Grounds". *J Agri Food Chem*, 61(17), p.4162-4168
- [7] Bravo J. et al. (2013). "Influence of extraction process on antioxidant capacity of spent coffee". *Food Res Int*, 50(2), pp.610-616.
- [8] Brand-Williams W. et al. (1995). "Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity". *LWT - Food Sci Tech*, 28(1), pp.25-30.
- [9] Singleton V. L. et al. (1999). "Analysis of Total Phenols and other Oxidation Substrates and Antioxidants by Means of Folin-Ciocalteu Reagent". *Method Enzymol*, 299, 152.
- [10] Tohidi B. et al. (2017). "Essential oil composition, total phenolic, flavonoid contents, and antioxidant activity of *Thymus* species collected from different regions of Iran". *Food chem*, 220, 153-161
- [11] ASTM D1238-04 "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer".
- [12] DS/EN ISO 1133-1 (2012). "Plastics\_ Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume - flow rate (MVR) of thermoplastics\_ Part 1: Standard method."
- [13] Samper M. et al. (2012). "The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene". *J Appl Polym Sci*, 129(4), pp.1707-1716.
- [14] NETZSCH Analyzing & Testing. "Oxidative-Induction Time (OIT) and Oxidative-Onset Temperature (OOT)". Available at: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/contract-testing/glossary/oxidative-induction-time-oit-and-oxidative-onset-temperature-oot/>
- [15] Kutz M. (2011). "Applied plastics engineering handbook: Processing and Materials". Oxford, United Kingdom: Willam Andrew. p.70
- [16] Cerruti P. et al. (2009). "Effect of natural antioxidants on the stability of polypropylene films". *Polym Degrad Stabil*, 94(11), pp.2095-2100.
- [17] AsahiKASEI. "Polypropylene Processing Guidelines". North America. Available at: [https://www.akplastics.com/wp-content/uploads/2020/06/asahikasei\\_polypropyleneprocessingguide\\_2018\\_0.pdf](https://www.akplastics.com/wp-content/uploads/2020/06/asahikasei_polypropyleneprocessingguide_2018_0.pdf)

## Κεφάλαιο 6: Χαρακτηρισμός φυσικών αντιοξειδωτικών

### 6.1. Χαρακτηρισμός αρχικών εκχυλισμάτων

#### 6.1.1. Αντιοξειδωτική δράση με DPPH

Η μέθοδος προσδιορισμού της αντιοξειδωτικής δράσης των φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων πραγματοποιείται με τη μέθοδο DPPH, όπως αυτή αναλύεται στο κεφάλαιο 5.3.2 και αφορά όλα τα δείγματα που παράγονται στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας.

Η αντιοξειδωτική ικανότητα εκφράζεται με τον δείκτη IC50, ο οποίος υπολογίζεται για τα δείγματα, σύμφωνα με τους τύπους που αναγράφονται στο [Παράρτημα Α](#). Ο Πίνακας 9 περιλαμβάνει όλες τις τιμές IC50, όπως προκύπτουν ως μέσος όρος των τιμών δύο επαναλήψεων της μεθόδου ανά δείγμα.

Πίνακας 9. Χαρακτηρισμός αντιοξειδωτικής δράσης με DPPH: δείκτης IC50

DKO	Αρχική μάζα [g]	Ξήρανση	Εκχύλιση	Χρόνος εκχύλισης	IC50 [mg/ml]	
1	1.0	Συμβατική μέθοδος	Υπερήχων	1 h	0.056	
2				30 min	0.058	
3			Συμβατικά	1 h	0.058	
4				1 h	0.060	
5				90 min	0.038	
6				30 min	0.085	
7			Υπερήχων	90 min	0.077	
8			Λυοφιλίωση	Συμβατικά	24 h	0.066
9					24 h	0.165
10				1 h	0.156	
11	Υπερήχων	30 min		0.147		
12		30 min	0.149			
13	10.0	Συμβατική μέθοδος	Υπερήχων	30 min	0.073	
14	50.0	Συμβατική μέθοδος	Συμβατικά	90 min	0.023	



Αρχικά, η πρώτη εκτίμηση των αποτελεσμάτων γίνεται με κριτήριο την επιλεγόμενη μέθοδο ξήρανσης της πρώτης ύλης υπολειμμάτων καφέ. Όπως είναι φανερό από τα παραπάνω, τα δείγματα που έχουν υποστεί ξήρανση με λυοφιλίωση, εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές για τον δείκτη IC50, οι οποίες κυμαίνονται πάνω από το 0.145. Αν και οι τιμές αυτές σε γενικά πλαίσια είναι ικανοποιητικές, συγκριτικά με τις υπόλοιπες τιμές του εξεταζόμενου πίνακα, κρίνονται ως οι χειρότερες. Αυτό συνεπάγεται ότι η καταλληλότερη μέθοδος παραγωγής των φυσικών αντιοξειδωτικών **δεν** θα είναι αυτή των δειγμάτων DKO9, 10, 11 ή 12 (κόκκινο πλαίσιο), τα οποία δεν επιλέγονται για περαιτέρω ανάλυση, αλλά **απορρίπτονται** πλήρως.

Ακολούθως, τα αποτελέσματα αξιολογούνται με κριτήριο την μέθοδο εκχύλισης που εφαρμόζεται, εστιάζοντας στα δείγματα που έχουν υποβληθεί σε συμβατική μέθοδο ξήρανσης. Αναλυτικότερα, οι δύο μέθοδοι αξιολογούνται συγκρίνοντας τα δείγματα με τους ίδιους χρόνους εκχύλισης, δηλαδή: το DKO2 με το DKO6 για χρόνο εκχύλισης 30 min, το DKO1 με το DKO3 (ή DKO4) για χρόνο εκχύλισης 60 min και το DKO5 με το DKO7 για χρόνο εκχύλισης 90 min. Σε καθεμία από αυτές τις τρεις περιπτώσεις, διαπιστώνεται ότι για τον ίδιο χρόνο εκχύλισης τα δείγματα που έχουν παραχθεί με την συμβατική μέθοδο εκχύλισης εμφανίζουν πάντα χαμηλότερες τιμές δείκτη IC50, έναντι αυτών που έχουν παραχθεί με εκχύλιση υπερήχων και άρα, η πρώτη κρίνεται ως η βέλτιστη επιλογή.

Σε επόμενο στάδιο, εξετάζεται ο ρόλος του χρόνου της εκχύλισης ως μια παράμετρος επίδρασης στην αντιοξειδωτική δράση των τελικών προϊόντων. Εστιάζοντας πρώτα στα δείγματα που έχουν παραχθεί με τη συμβατική μέθοδο εκχύλισης, παρατηρείται ότι με σταδιακή αύξηση του χρόνου, προκύπτουν όλο και χαμηλότερες τιμές δείκτη IC50. Ωστόσο, η επίδραση της παραμέτρου είναι πιο σημαντική στους μεγαλύτερους χρόνους εκχύλισης. Δηλαδή, οι τιμές του δείκτη IC50 για τα δείγματα DKO6(t=30min) και DKO3(t=60min) είναι παραπλήσιες, αλλά για το δείγμα DKO5(t=90min) ο δείκτης εμφανίζει μείωση σχεδόν κατά 33%. Οι τελευταίες παρατηρήσεις δεν ισχύουν όμως και στη περίπτωση των δειγμάτων που έχουν παραχθεί με την εκχύλιση υπερήχων, όπου διαπιστώνεται ότι το δείγμα με χρόνο εκχύλισης 60 min, εμφανίζει τη βέλτιστη τιμή IC50 μεταξύ των άλλων (για χρόνο 30 min και 90 min).

Τα δείγματα DKO8 και DKO9, αν και έχουν παρασκευαστεί με διαφορετική μέθοδο αρχικής ξήρανσης μεταξύ τους (συμβατική και λυοφιλίωση αντίστοιχα), έχουν υποστεί την ίδια μέθοδο εκχύλισης (συμβατική, υπό ανάδευση, δίχως θέρμανση, για χρόνο 24h). Εξετάζοντας τις τιμές που δίνουν για το IC50, συμπεραίνεται ότι αντισταθμίζοντας την απώλεια της παραμέτρου θέρμανσης, με αύξηση στη τιμή της παραμέτρου του χρόνου, τα αποτελέσματα του δείκτη IC50 είναι ανάλογα αυτών για εκχύλιση, υπό ανάδευση και θέρμανση σε μικρούς χρόνους. Βέβαια, καθώς η συμβατική εκχύλιση δίχως θέρμανση είναι εξαιρετικά χρονοβόρα, δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα και απορρίπτεται ως λιγότερο συμφέρουσα επιλογή.

Το δείγμα DKO14 απορρίπτεται για τον λόγο ότι έχει υποβληθεί σε τελική ξήρανση στους 110°C για 72h. Η διαχείριση αυτή κρίνεται ως επιβλαβής για τα φυσικά αντιοξειδωτικά και άρα, το τελικό προϊόν δεν εξετάζεται περαιτέρω. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι η τιμή του δείκτη IC50, όπως προκύπτει για το DKO14 δεν είναι έγκυρη, διότι η διάλυση του στερεού προϊόντος στον διαλύτη δεν ήταν ικανοποιητική και επιπλέον, η γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων δεν παρουσίαζε αρκετά υψηλό συντελεστή προσαρμογής R<sup>2</sup>. Βάσει όλων των παραπάνω παρατηρήσεων, συμπεραίνεται ότι τα δείγματα που κρίνονται τελικά «άξια» περαιτέρω ανάλυσης είναι τα DKO2, 3(ή 4), 5 και 7.

### 6.1.2. Περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά & φλαβονοειδή

Αναφορικά με τη μέθοδο προσδιορισμού των ολικών φαινολικών, η απαραίτητη καμπύλη αναφοράς, η οποία δημιουργείται με αξιοποίηση του γαλλικού οξέος (Gal), λαμβάνεται όπως έχει κατασκευαστεί στα πλαίσια ανάλογων ποιοτικών αναλύσεων από άλλα μέλη της ομάδας του εργαστηρίου Οργανικής Χημείας. Έτσι, η εξίσωση της καμπύλης είναι στη μορφή:  $C = a \times A + b$  για τα 755 nm και δίνεται απευθείας ως:  **$C_{gal} = 0,686 \times A + 0,013$  (1)**

Η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών (TPC) για κάθε δείγμα υπολογίζεται σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος, μέσω της σχέσης:

$$TPC \left( \frac{\text{mg gal}}{\text{g dry material}} \right) = \frac{C_{gal} \left( \frac{\text{mg gal}}{\text{ml}} \right) \times V_{ext}(\text{ml})}{m(\text{g})} \times df \quad [1]$$

όπου  $C_{gal}$ : η συγκέντρωση σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος, βάσει της Εξίσωσης 1 [mg/ml]

$V_{ext}$ : ο όγκος που χρησιμοποιείται κατά την εκχύλιση κάθε δείγματος [ml]

df: παράγοντας αραίωσης προς διεξαγωγή της μεθόδου

m: η αρχική μάζα στερεού δείγματος που ζυγίζεται για την εκχύλιση [g]

Αντιστοίχως, η απαραίτητη καμπύλη αναφοράς για τη μέθοδο προσδιορισμού των ολικών φλαβονοειδών, που δημιουργείται με χρήση της κατεχίνης (Catechin), επίσης λαμβάνεται όπως έχει κατασκευαστεί στα πλαίσια ανάλογων ποιοτικών αναλύσεων από άλλα μέλη της ομάδας του εργαστηρίου Οργανικής Χημείας. Οπότε εξίσωση της καμπύλης είναι στη μορφή:  $C = a \times A + b$  για τα 510 nm και δίνεται απευθείας ως:  **$C_{catechin} = 0,494 \times A + 0,119$  (2)**

Η συγκέντρωση ολικών φλαβονοειδών (TFC) για κάθε δείγμα υπολογίζεται σε ισοδύναμα κατεχίνης, μέσω της σχέσης:

$$TFC \left( \frac{\text{mg cat}}{\text{g dry mater}} \right) = \frac{C_{catechin} \left( \frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right) \times V_{ext}(\text{ml})}{m(\text{g})} \times df \quad [1]$$

όπου  $C_{catechin}$ : η συγκέντρωση σε ισοδύναμα κατεχίνης, βάσει της Εξίσωσης 2 [mg/ml]

$V_{ext}$ : ο όγκος που χρησιμοποιείται κατά την εκχύλιση κάθε δείγματος [ml]

df: παράγοντας αραίωσης προς διεξαγωγή της μεθόδου

m: η μάζα στερεού προϊόντος που ζυγίζεται για την εκχύλιση [g]

Τα πειραματικά αποτελέσματα δίνονται και για τα τέσσερα εξεταζόμενα δείγματα DKO2, 3, 5 και 7 στον Πίνακα 10 συγκεντρωτικά:

**Πίνακας 10. Δείκτες TPC & TFC για τα εξεταζόμενα δείγματα**

<b>DKO</b>	<b>TPC [mg gal/g]</b>	<b>TFC [mg cat/g]</b>
<b>2</b>	11.20 ± 0.56	20.67 ± 1.23
<b>3</b>	11.61 ± 1.50	18.70 ± 0.88
<b>5</b>	15.62 ± 0.10	20.20 ± 0.21
<b>7</b>	11.84 ± 0.95	19.72 ± 0.24

Αρχικά, τα παραπάνω αποτελέσματα αξιολογούνται σε σύγκριση με τις βιβλιογραφικές τιμές που αφορούν την ίδια πρώτη ύλη (υπολείμματα καφέ) και ανάλογες πειραματικές μεθόδους επεξεργασίας και ανάλυσης. Διαπιστώνεται έτσι, ότι οι τιμές των TPC και TFC των δειγμάτων που εξετάζονται στα πλαίσια αυτής της εργασίας είναι υψηλές ή και υψηλότερες αυτών που απαντώνται στην βιβλιογραφία. Αναλυτικά, παρατηρείται ότι ο δείκτης TPC για συμβατική εκχύλιση στερεού-υγρού με διαλύτη αιθανόλη-νερό (70:30), βιβλιογραφικά κυμαίνεται στα 15 mg gal/g [2]. Ανάλογα αποτελέσματα παρατηρούνται και στις παραπάνω πειραματικές μετρήσεις, με μέγιστη τιμή περίπου στα 16 mg gal/g. Συνεπώς, υφίσταται μεγάλη συμφωνία μεταξύ των πειραματικών και βιβλιογραφικών τιμών, οι οποίες δεδομένου του ότι αφορούν υπολειμματικές πηγές πρώτης ύλης, κρίνονται ως άκρως ικανοποιητικές. Στην περίπτωση του δείκτη TFC ωστόσο, οι βιβλιογραφικές τιμές [3] κυμαίνονται κάτω των 5 mg cat/g, ενώ οι πειραματικές είναι τετραπλάσιες, αγγίζοντας τα 20 mg cat/g. Αν και η τάξη μεγέθους είναι η ίδια, οι αποκλίσεις μεταξύ των τιμών είναι σημαντικές και θεωρείται ότι οφείλονται σε πολλούς παράγοντες, όπως στην διαφορετική ποικιλία-ποιότητα της πρώτης ύλης καφέ, στις διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας της πρώτης ύλης, στις επιμέρους πειραματικές παραμέτρους απομόνωσης και παραλαβής των φυσικών αντιοξειδωτικών πχ. διαφορετικοί χρόνοι εκχύλισης, εφαρμογή τεχνικών εξάτμισης ή ξήρανσης κ.α. Βέβαια, σε κάθε περίπτωση αξίζει να τονιστεί ότι οι τιμές του δείκτη TFC, όπως προκύπτουν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, κρίνονται παραπάνω από ικανοποιητικές και η συνολική πειραματική διαδικασία χαρακτηρίζεται ως επιτυχής.

Σε δεύτερο στάδιο, η αξιολόγηση γίνεται με σύγκριση των τελικών αποτελεσμάτων μεταξύ τους. Αρχικά, παρατηρείται ότι και για τους δύο δείκτες, οι τιμές κυμαίνονται στην ίδια τάξη μεγέθους και δεν υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις, ακόμα και αν οι επιμέρους παράμετροι παραγωγής των δειγμάτων διαφέρουν σημαντικά. Η μοναδική τιμή που αποκλίνει αισθητά είναι αυτή του δείκτη TPC για το δείγμα DKO5, η οποία εμφανίζει αύξηση σχεδόν κατά 36% σε σχέση με τις υπόλοιπες. Σε κάθε περίπτωση βέβαια, ισχύει ότι το δείγμα DKO5 εμφανίζει τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε ολικά φαινολικά και φλαβονοειδή και για αυτόν το λόγο, το **DKO5** (κίτρινο πλαίσιο) είναι αυτό που κρίνεται ως το καταλληλότερο προς παραγωγή σε μεγαλύτερες ποσότητες (scale-up).



## 6.2. Scale-up

### 6.2.1. Απόδοση μεθόδου

Η μέθοδος παραγωγής των φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων σε ποσότητες, ικανές να καλύψουν τις ανάγκες μιας -κατά προσέγγιση- βιομηχανικής κλίμακας σταθεροποίησης πολυπροπυλενίου, πραγματοποιείται με τις παραμέτρους που επιλέχθηκαν στη παραγωγή του DKO5. Τα δείγματα που παράγονται είναι τα DKO15 και DKO16, με (%) απόδοση που υπολογίζεται από την σχέση:

$$\% \alpha = \frac{m_{TEΛ}}{m_{APX}} \times 100\%$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά, ακολούθως:

**Πίνακας 11. Απόδοση παραγωγής φυσικών αντιοξειδωτικών σε scale-up**

DKO	m <sub>APX</sub> [g]	m <sub>TEΛ</sub> [g]	Απόδοση [%]
15	50.0	2.78	5.56
16	50.0	3.07	6.14
<b>Μέση τιμή</b>			5.85

Με μια πρώτη ματιά, οι τιμές της απόδοσης φαίνονται χαμηλές. Ωστόσο, σε σύγκριση με τις τιμές που δίνονται στη βιβλιογραφία [4], το 5.85% είναι μια ικανοποιητική έως πολύ καλή απόδοση για την απομόνωση φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολειμματική πηγή πρώτης ύλης. Ενδεικτικά, μια συμβατική εκχύλιση υπολειμμάτων καφέ με διαλύτη καθαρή αιθανόλη, επιδεικνύει αποδόσεις που κυμαίνονται γύρω στο 1.5% [4]. Ειδικότερα, ο λόγος για τον οποίο οι αποδόσεις των εκχυλίσεων υπολειμματικών πρώτων υλών είναι συνήθως τόσο χαμηλές είναι διότι η πλειοψηφία των επιθυμητών συστατικών έχουν ήδη απομακρυνθεί από αυτήν, κατά τον πρώτο κύκλο ζωής. Παραδειγματικά, αναφορικά με τα υπολείμματα του καφέ, τα περισσότερα φυσικά αντιοξειδωτικά έχουν μεταβιβαστεί στο ρόφημα που παρασκευάζεται κατά την πρώτη φάση αξιοποίησής του προϊόντος.

### 6.2.2. Χαρακτηρισμοί προϊόντος

Μετά την παραλαβή των φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων, έπεται η ποιοτική ανάλυση και ο χαρακτηρισμός τους, σύμφωνα με τις μεθόδους που αναλύθηκαν παραπάνω. Πρώτα, λαμβάνει χώρα ο έλεγχος της αντιοξειδωτικής ικανότητας με DPPH, οπότε υπολογίζεται ο δείκτης IC50. Η πειραματική μεθοδολογία είναι ακριβώς ίδια με αυτή που περιγράφεται στην παράγραφο 5.3.2. Ωστόσο, στην προκειμένη περίπτωση παρατηρείται ότι οι τιμές του δείκτη IC50 προκύπτουν **αρνητικές** και συνεπώς, μη-έγκυρες. Ο λόγος που προκύπτουν αρνητικές τιμές είναι ότι η αντιοξειδωτική δράση του DKO15•16 είναι μεγαλύτερη των προηγούμενων δειγμάτων, ξεπερνώντας τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου. Προκειμένου να ληφθούν έγκυρα αποτελέσματα λοιπόν, η μέθοδος επαναλαμβάνεται με μειωμένες τιμές της συγκέντρωσης των διαλυμένων στερεών δειγμάτων, από 0.5 σε 0.3 mg εκχύλισμα/ml.

Προς επίτευξη μεγαλύτερης αξιοπιστίας, η μέθοδος πραγματοποιείται με δύο επαναλήψεις, δηλαδή συνολικά τρία δείγματα των DKO15•16. Έτσι, προκύπτει και μια μέση τιμή του δείκτη IC50, βάσει της οποίας αξιολογείται εν τέλει, η αντιοξειδωτική ικανότητα των παραγόμενων δειγμάτων του scale-up.

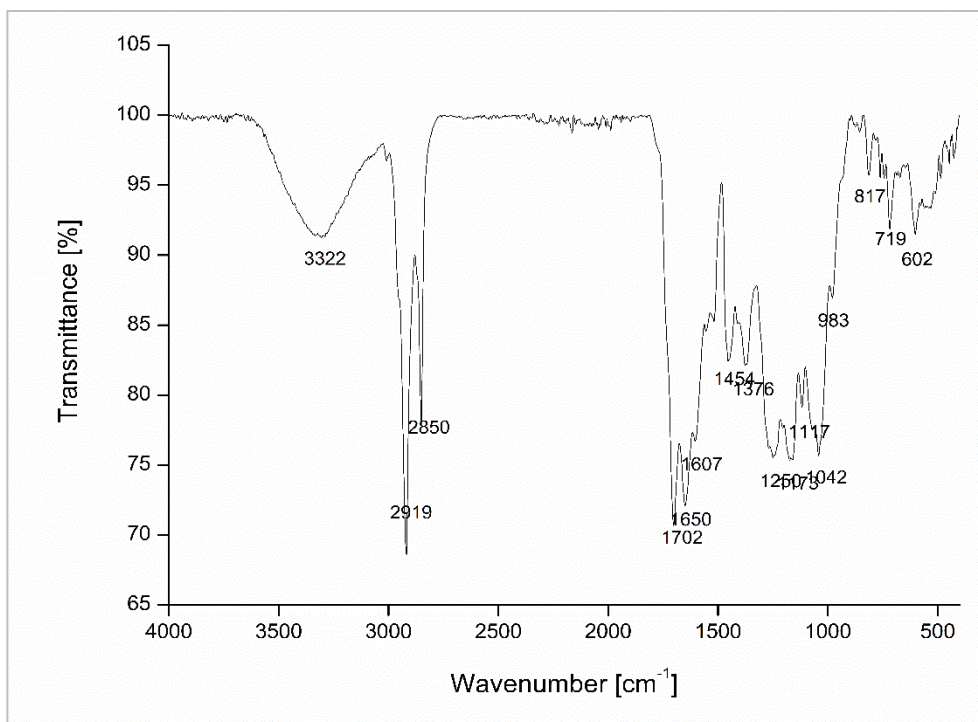
**Πίνακας 12. Δείκτης IC50 για τα φυσικά αντιοξειδωτικά DKO15•16 (scale-up)**

A/A	IC50 [mg/ml]
DKO15•16 (x1)	0.046
DKO15•16 (x2)	0.056
DKO15•16 (x3)	0.063
<b>MO ± Σφάλμα</b>	<b>0.055 ± 0.009</b>

Η μέση τιμή του IC50 των φυσικών αντιοξειδωτικών DKO15•16 είναι 0.055. Η τιμή αυτή, αν και είναι μεγαλύτερη από του DKO5, στο οποίο βασίστηκε η συνολική μέθοδος απομόνωσης και παραλαβής των φυσικών αντιοξειδωτικών, είναι άκρως ικανοποιητική, καθώς είναι πιο χαμηλή της πλειοψηφίας όσων υπολογίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, αλλά και της πλειοψηφίας των τιμών που απαντώνται βιβλιογραφικά [3].

Ακολούθως, αναλύονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τους δείκτες TPC και TFC του DKO15•16, που προκύπτουν ως ο μέσος όρος δύο **επαναλήψεων** για την εκάστοτε μέθοδο. Συγκεκριμένα, οι τιμές που υπολογίζονται πειραματικά είναι TPC =  $8.77 \pm 1.01$  mg gal/g και TFC =  $14.36 \pm 0.11$  mg cat/g. Και σε αυτήν την περίπτωση λοιπόν, παρατηρείται ότι οι τιμές αποκλίνουν από τις αντίστοιχες του DKO5. Για την ακρίβεια, ο δείκτης TPC παρουσιάζει μια μείωση κατά 44% και ο δείκτης TFC κατά 29%. Οι αποκλίσεις αυτές εξηγούνται λαμβάνοντας υπόψη τον παράγοντα της κλιμάκωσης μιας μεθόδου από εργαστηριακές σε βιομηχανικές ποσότητες. Η κλιμάκωση αυτή επηρεάζει σημαντικά τα πειραματικά αποτελέσματα, όπως πχ. τη μέση απόδοση της εκχύλισης, τις παραλαμβανόμενες τελικές ποσότητες, τα επιμέρους ποιοτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων κλπ. Σε κάθε περίπτωση όμως, πρέπει να τονιστεί ότι και τα δυο αυτά μεγέθη που εξετάζονται, κυμαίνονται σε τιμές αντίστοιχες ή ακόμα και υψηλότερες των βιβλιογραφικών, αυξάνοντας τις προσδοκίες περί της δραστηριότητας των τελικών φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων στο πολυμερές προς σταθεροποίηση [2][3].

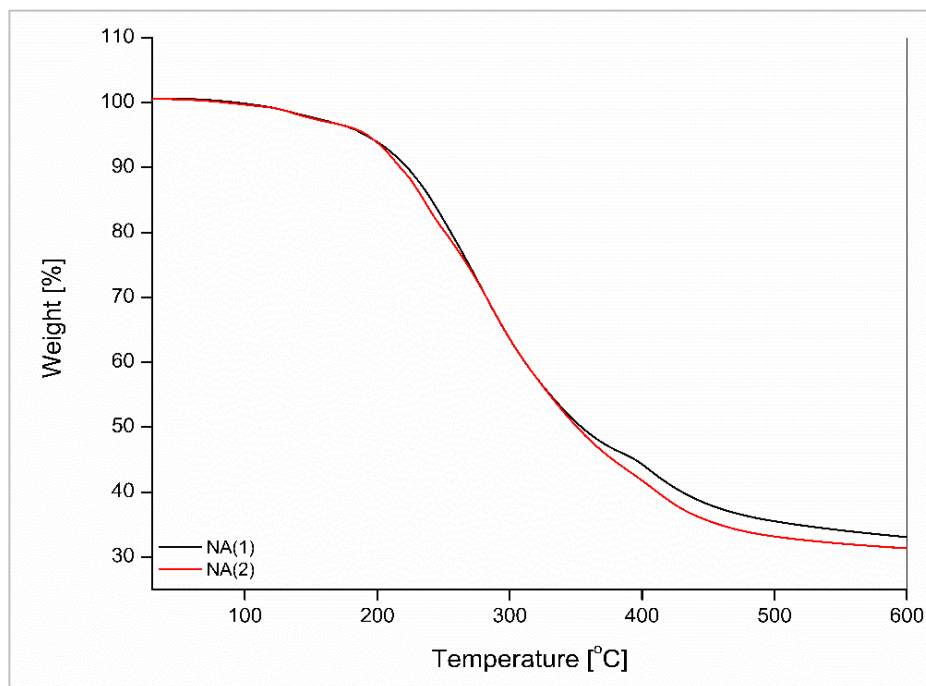
Προκειμένου να υφίσταται μια ολοκληρωμένη εικόνα για τα χαρακτηριστικά των φυσικών αντιοξειδωτικών που παράγονται, πραγματοποιείται ακόμα, η μέθοδος ποιοτικής ανάλυσης ATR-FTIR και η θερμική μέθοδος TGA, όπως περιγράφονται στην παράγραφο 5.3.5. Έτσι, η μέθοδος ATR-FTIR δίνει το φάσμα που παρουσιάζεται στο **Σχήμα 8**:



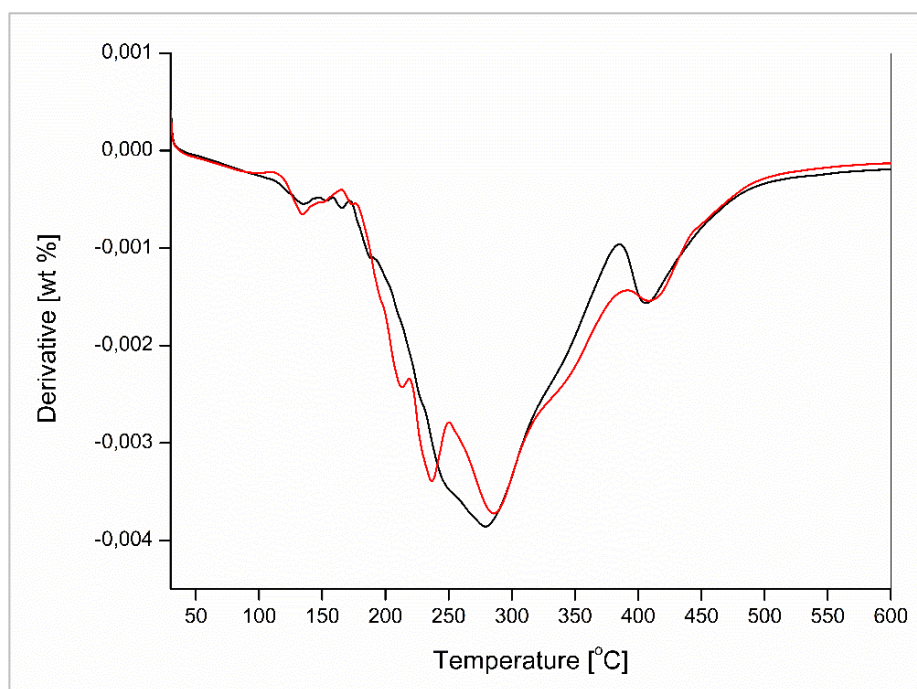
Σχήμα 8. Φάσμα ATR-FTIR των φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων (DKO15-16)

Η πρώτη αξιοσημείωτη κορυφή είναι στα  $2919\text{ cm}^{-1}$  και αφορά την διάταση (stretching) C-H δεσμών των λιπιδίων του καφέ [4]. Η κορυφή στα  $2850\text{ cm}^{-1}$  πιστεύεται ότι αφορά την ασύμμετρη διάταση (asymmetric stretching) δεσμών C-H μεθυλίων ( $\text{CH}_3$ ) της καφεΐνης [5]. Η κορυφή στα  $1702\text{ cm}^{-1}$  αφορά τις καρβονυλικές ( $\text{C}=\text{O}$ ) ομάδες της καφεΐνης, ενώ η κορυφή στα  $1650\text{ cm}^{-1}$  αναφέρεται ότι μπορεί να εκφράζει τόσο την παρουσία νερού στο δείγμα [5], όσο και την παρουσία της καφεΐνης [4]. Η κορυφή στα  $1454\text{ cm}^{-1}$  αφορά ομάδες μεθυλενίου ( $\text{CH}_2$ ), ενώ στα  $1376\text{ cm}^{-1}$  αλειφατικούς υδρογονάνθρακες ( $\text{CH}_3$ ). Οι κορυφές στα  $1250$  και  $1173\text{ cm}^{-1}$  αναφέρονται σε ομάδες C-O-C, ενώ οι κορυφές στην περιοχή γύρω από τα  $1042\text{ cm}^{-1}$  σε ομάδες C-OH. Οι πολυάριθμες, μικρότερης έντασης κορυφές γύρω από τα  $817\text{ cm}^{-1}$  αφορούν αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αυτές γύρω από τα  $720\text{ cm}^{-1}$  πιο μακριές αλειφατικές αλυσίδες. [5] Αξίζει να σημειωθεί τέλος, ότι η ευρεία καμπύλη μεταξύ των  $3400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  απαντάται συστηματικά στα φάσματα FTIR καφέ ή υπολειμμάτων αυτού και για τις δύο ποικιλίες καφέ, Arabica και Robusta. Ωστόσο, μέχρι σήμερα δεν έχουν ταυτοποιηθεί με ακρίβεια ή μεγάλη αξιοπιστία, οι χημικές δομές που δίνουν το συγκεκριμένο εύρος κορυφών στο φάσμα [6].

Ακολούθως, τα αποτελέσματα της μεθόδου TGA δίνονται στα Σχήματα 9 και 10:



Σχήμα 9. Διάγραμμα TGA των καθαρών φυσικών αντιοξειδωτικών (DKO15•16)



Σχήμα 10. Διάγραμμα DTG των καθαρών φυσικών αντιοξειδωτικών (DKO15•16)

Όπως είναι γνωστό, τα φυσικά αντιοξειδωτικά πρόσθετα είναι πολύ ευαίσθητα στη θερμική καταπόνηση και καταστρέφονται σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες, συγκριτικά με μία πολυμερική μήτρα. Απόδειξη αυτού του ισχυρισμού δίνεται μέσω των αποτελεσμάτων των  $Td_{5\%}$  και  $Td_{max}$  των καθαρών φυσικών αντιοξειδωτικών. Τα αποτελέσματα των δύο επαναλήψεων της μεθόδου δίνονται στον Πίνακα 13:

**Πίνακας 13. Θερμικές ιδιότητες φυσικών αντιοξειδωτικών από τη μέθοδο TGA**

<b>Φυσικά αντιοξειδωτικά</b>			
<b>A/A</b>	<b><math>Td_{5\%}</math> [°C]</b>	<b><math>Td_{max}</math> [°C]</b>	<b>% Residue</b>
1°	191.0	279.0	33.8
2°	192.0	286.0	32.3
<b>MO</b>	<b>191.5</b>	<b>282.5</b>	<b>33.1</b>
<b>± Σφάλμα</b>	<b>0.7</b>	<b>4.9</b>	<b>1.1</b>

Όπως διαπιστώνεται, η θερμική αποικοδόμηση των φυσικών αντιοξειδωτικών φτάνει σε ποσοστό 5% της συνολικής τους μάζας στους  $191.5 \pm 0.7$  °C περίπου. Το γεγονός αυτό είναι ανησυχητικό λαμβάνοντας υπόψη ότι η διεργασία ενσωμάτωσής τους στο masterbatch, όσο και η ανάμιξη προς παραγωγή compound, πραγματοποιούνται στους 200°C. Σε αυτή την θερμοκρασία, η αποικοδόμηση θα έχει ήδη ξεκινήσει, οδηγώντας σε σταδιακή καταστροφή των φυσικών προσθέτων. Βέβαια, καθώς ο χρόνος παραμονής σε αυτήν τη θερμοκρασία είναι μικρός και το ποσοστό αποικοδόμησης (5%) χαμηλό, τότε οι απώλειες λόγω θερμικής αποικοδόμησης μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες. Η μέγιστη αποικοδόμηση εντοπίζεται στους  $282.5 \pm 4.9$  °C, δίνοντας μεγάλο περιθώριο στην θερμική κατεργασία τους. Τέλος, το % στερεό υπόλειμμα κυμαίνεται σε αρκετά υψηλές τιμές, περίπου  $33.0 \pm 1.0$  %. Το ποσοστό αυτό είναι αντιπροσωπευτικό για τις φυσικές, οργανικές ενώσεις που περιλαμβάνονται στα (ξηρά) υπολείμματα χρησιμοποιημένου καφέ και υποβάλλονται στη θερμική μέθοδο TGA [7].

## Βιβλιογραφία

- [1] Bhatt B. and Parajuli, G. (2017). "Study on Total Phenolic Content (TPC), Total Flavonoid Content (TFC), and Antioxidant Activities of *Urtica Dioica* of Nepalese Origin". *J Nepal Chem Soc*, 37, pp.113-118.
- [2] Bravo J. et al. (2013). "Influence of extraction process on antioxidant capacity of spent coffee". *Food Res Int*, 50(2), pp.610-616.
- [3] Silva M. et al. (2020). "Obtaining Bioactive Compounds from the Coffee Husk (*Coffea arabica* L.) Using Different Extraction Methods". *Molecules*, 26(1), p.46.
- [4] Jung M. et al. (2018). "Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms". *Mar Pollut Bull*, 127, pp.704-716.
- [5] Mussatto S. Et al. (2014). "Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin". *Food Bioprocess Tech*, 7(12), pp.3493-3503.
- [6] Shimadzu. (2017). "Measuring Polyethylene (PE)-Polypropylene (PP) Blend Samples". Application news NoT153.
- [7] Wong A. Lam F. (2002). "Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA". *Polym Test*, 21(6), pp.691-696.



## Κεφάλαιο 7: Αναλύσεις περί ενσωμάτωσης των φυσικών αντιοξειδωτικών στο πολυμερές

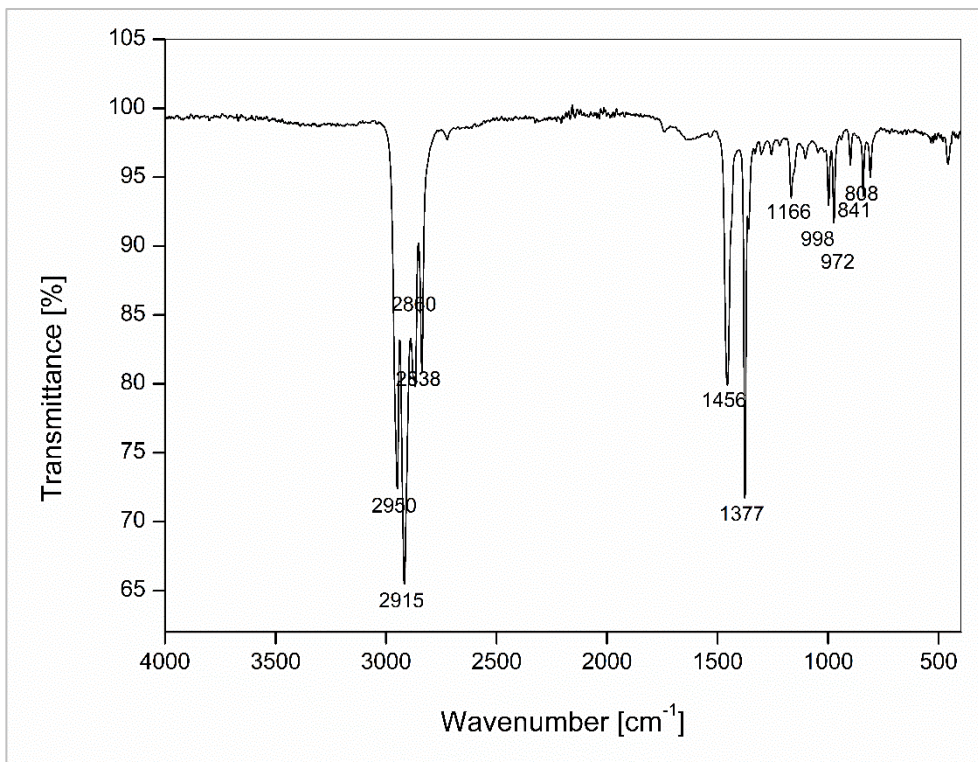
### 7.1. Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης

Ο χαρακτηρισμός και η ποιοτική ανάλυση των πρώτων υλών γίνεται με τις μεθόδους ATR-FTIR, DSC, TGA και MFR, όπως αυτές περιγράφονται στη παράγραφο 5.3.5. Τα αποτελέσματα δίνονται ανά μέθοδο και αναλύονται ακολούθως:

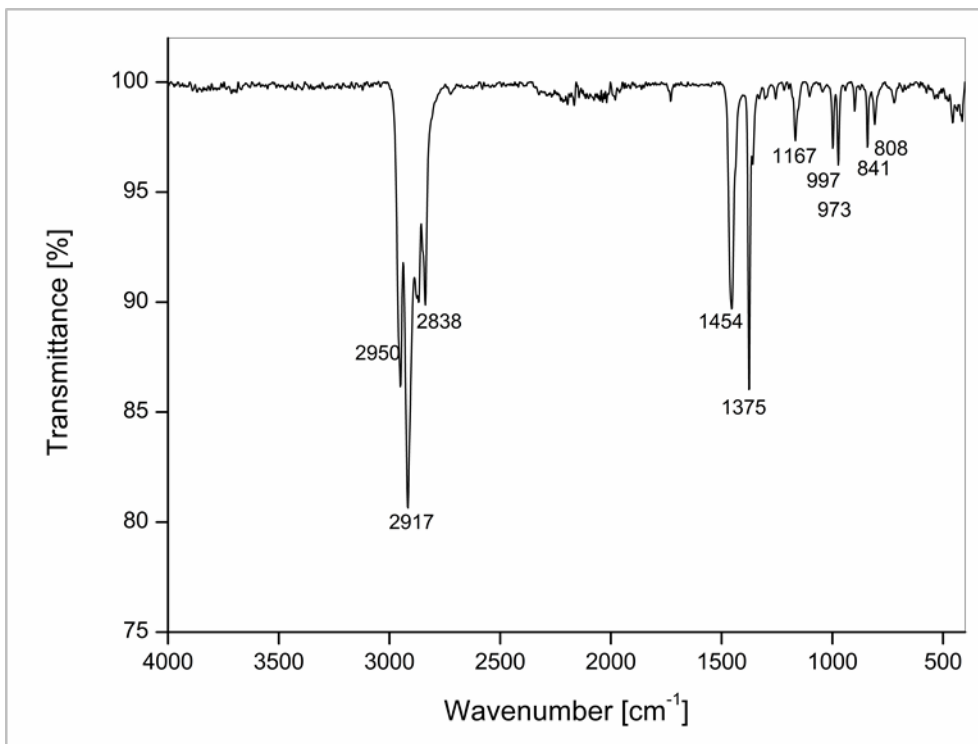
Αναφορικά με τη **μέθοδο ATR-FTIR**, πρώτο εξετάζεται το παρθένο ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο (HPP) και το φάσμα του παρουσιάζεται στο **Σχήμα 11**, με αναγραφόμενες τις πιο σημαντικές κορυφές που δίνονται πειραματικά. Οι κορυφές αυτές έπειτα, συγκρίνονται με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Ο **Πίνακας 14** περιλαμβάνει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυπροπυλενίου, όπως εντοπίζονται στη βιβλιογραφία [1]. Διασταυρώνοντας τις κορυφές του πειραματικού φάσματος με αυτές της βιβλιογραφίας, επιβεβαιώνεται η φύση του υλικού ως καθαρό πολυπροπυλένιο.

**Πίνακας 14. Χαρακτηριστικές κορυφές καθαρού πολυπροπυλενίου [1] και πειραματικές κορυφές ομοπολυμερούς πολυπροπυλενίου (HPP)**

Κυματαριθμός [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Τύπος δόνησης
Θεωρητικά	Πειραματικά	
2950	2950	C-H διάταση
2915	2915	C-H διάταση
2838	2838	C-H διάταση
1455	1456	CH <sub>2</sub> κάμψη
1377	1377	CH <sub>3</sub> κάμψη
1166	1166	CH κάμψη, CH <sub>3</sub> αιώρησης, C-C διάταση
997	998	CH <sub>3</sub> διάταση, CH <sub>3</sub> αιώρησης, CH κάμψη
972	972	CH <sub>3</sub> αιώρησης, C-C διάταση
840	841	CH <sub>2</sub> αιώρησης, C-CH <sub>3</sub> διάταση
808	808	CH <sub>2</sub> αιώρησης, C-C διάταση, C-CH διάταση



Σχήμα 11. Φάσμα ATR-FTIR του παρθένου HPP



Σχήμα 12. Φάσμα ATR-FTIR του Scrap PP

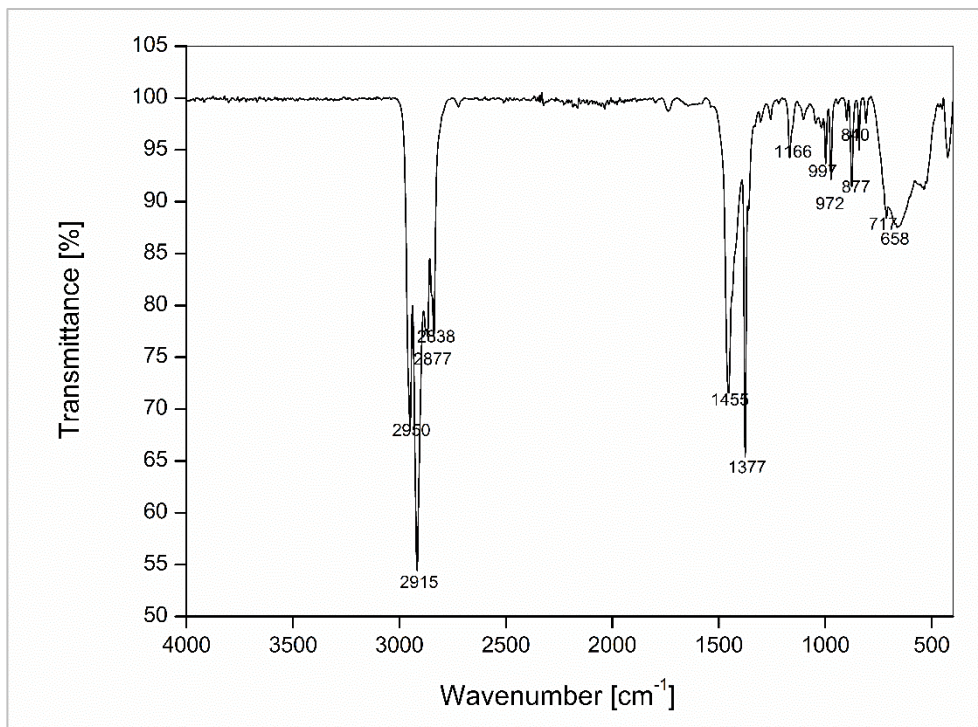


Δεύτερο εξετάζεται το scrap πολυπροπυλένιο και το αντίστοιχο φάσμα δίνεται στο Σχήμα 12, με αναγραφόμενες τις πιο σημαντικές κορυφές που δίνονται πειραματικά. Οι κορυφές αυτές έπειτα, συγκρίνονται με τα βιβλιογραφικά δεδομένα και ταυτοποιούνται. Ο Πίνακας 15 περιλαμβάνει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του καθαρού πολυπροπυλενίου, όπως εντοπίζονται στη βιβλιογραφία [1]. Διασταυρώνοντας τις κορυφές του πειραματικού φάσματος με αυτές της βιβλιογραφίας, επιβεβαιώνεται η φύση του υλικού ως υπόλειμμα προερχόμενο από καθαρό πολυπροπυλένιο.

**Πίνακας 15. Χαρακτηριστικές κορυφές καθαρού πολυπροπυλενίου [1] και πειραματικές κορυφές scrap πολυπροπυλενίου**

Κυματαριθμός [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Τύπος δόνησης
Θεωρητικά	Πειραματικά	
2950	2950	C-H διάταση
2915	2917	C-H διάταση
2838	2838	C-H διάταση
1455	1454	CH <sub>2</sub> κάμψη
1377	1375	CH <sub>3</sub> κάμψη
1166	1167	CH κάμψη, CH <sub>3</sub> αιώρησης, C-C διάταση
997	997	CH <sub>3</sub> διάταση, CH <sub>3</sub> αιώρησης, CH κάμψη
972	973	CH <sub>3</sub> αιώρησης, C-C διάταση
840	841	CH <sub>2</sub> αιώρησης, C-CH <sub>3</sub> διάταση
808	808	CH <sub>2</sub> αιώρησης, C-C διάταση, C-CH διάταση

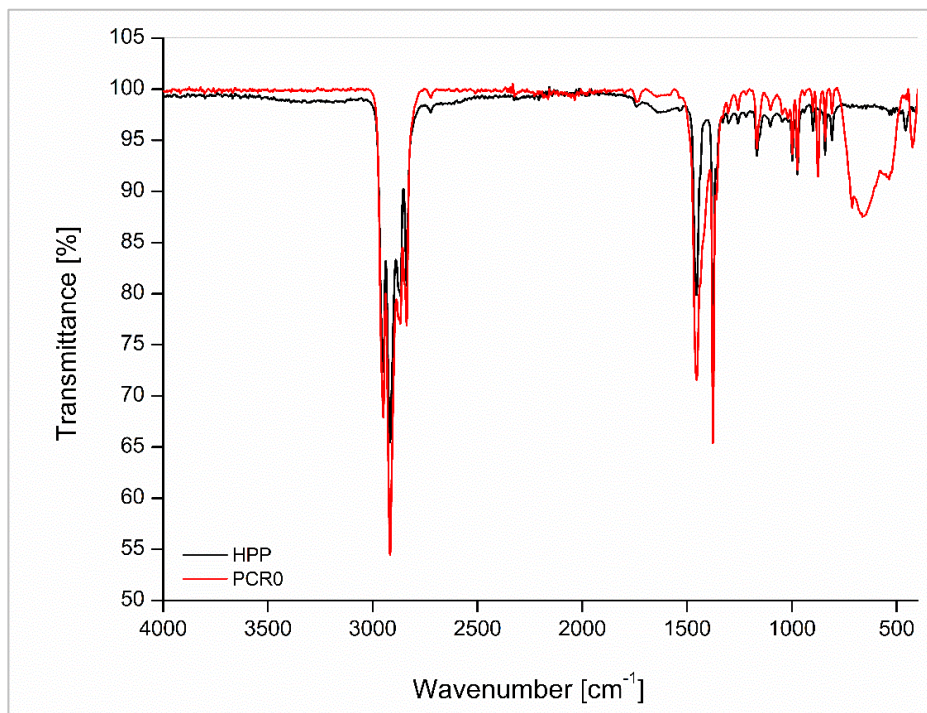
Τρίτο εξετάζεται το ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο (PCR) και το φάσμα του δίνεται στο Σχήμα 13. Οι σημαντικότερες κορυφές του καταγράφονται και έπειτα, συγκρίνονται με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Ο Πίνακας 16 περιλαμβάνει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυπροπυλενίου και του γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LLDPE), όπως εντοπίζονται στη βιβλιογραφία [1]. Διασταυρώνοντας τις τελευταίες, με τις κορυφές του πειραματικού φάσματος, επιβεβαιώνεται η φύση του υλικού ως μίγμα πολυπροπυλενίου με υπολείμματα γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας. Αναλυτικότερα, οι κορυφές στα 2915 και 1377  $\text{cm}^{-1}$  (μπλε) είναι αυτές που εντοπίζονται και για τις δύο πολυολεφίνες, οι κορυφές στα 2950, 2838, 1455, 1166, 997, 972, 840, 808  $\text{cm}^{-1}$  (ροζ) είναι αυτές που αφορούν το πολυπροπυλένιο, ενώ η κορυφή στα 717  $\text{cm}^{-1}$  (πράσινη) είναι αυτή που επιβεβαιώνει την ύπαρξη του πολυαιθυλενίου LLDPE, εφόσον οι υπόλοιπες κορυφές στα 2845, 1467, 1462 και 730  $\text{cm}^{-1}$  επικαλύπτονται από αυτές του πολυπροπυλενίου. Οι βασικές διαφοροποιήσεις στη ποιότητα μεταξύ του HPP και του PCR PP είναι ευδιάκριτες στο συνδυαστικό φάσμα του Σχήματος 14, το οποίο και επαληθεύει απευθείας, την υπέρσχυση του πολυπροπυλενίου ως το κύριο συστατικό του ανακυκλωμένου PCR υλικού μίγματος.



Σχήμα 13. Φάσμα ATR-FTIR του ανακυκλωμένου PCR PP

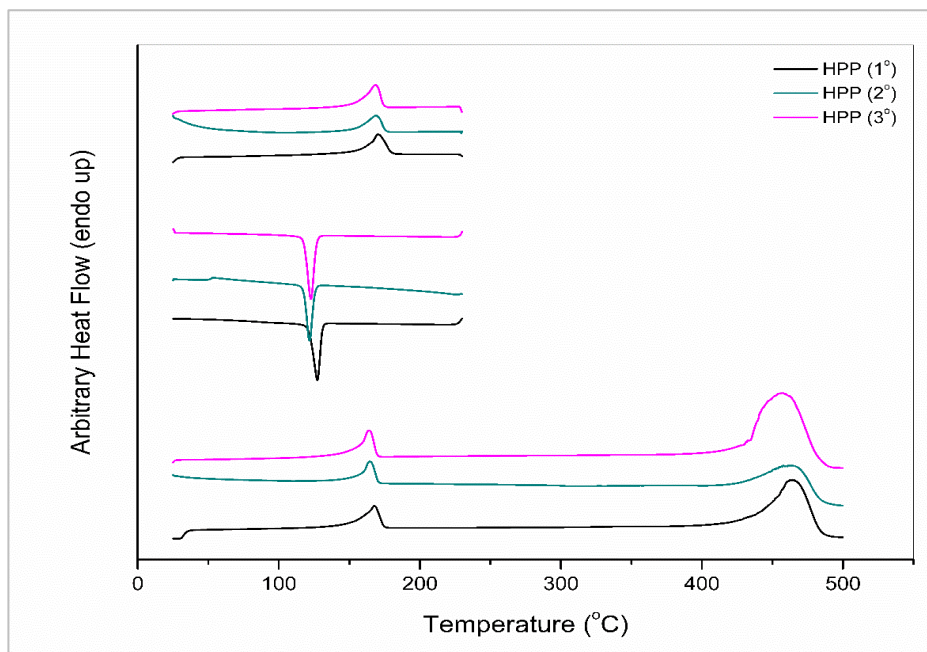
Πίνακας 16. Χαρακτηριστικές κορυφές μίγματος πολυπροπυλενίου με γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας [2]

Υλικό	Κυματαριθμός [cm <sup>-1</sup> ]		Τύπος δόνησης
	Θεωρητικά	Πειραματικά	
LLDPE	2915	2915	C-H διάταση
	2845	Επικάλυψη	C-H διάταση
	1467	Επικάλυψη	CH <sub>2</sub> κάμψη
	1462	Επικάλυψη	CH <sub>2</sub> κάμψη
	1377	1377	CH <sub>3</sub> κάμψη
	730	Επικάλυψη	CH <sub>2</sub> αιώρηση
	717	717	CH <sub>2</sub> αιώρηση
PP	2950	2950	C-H κάμψη
	2915	2915	C-H διάταση
	2838	2838	C-H διάταση
	1455	1455	CH <sub>2</sub> κάμψη
	1377	1377	CH <sub>3</sub> κάμψη
	1166	1166	CH κάμψη, CH <sub>3</sub> αιώρηση, C-C διάταση
	997	997	CH <sub>3</sub> κάμψη, CH <sub>3</sub> αιώρηση, CH κάμψη
	972	972	CH <sub>3</sub> αιώρηση, C-C διάταση
	840	840	CH <sub>2</sub> αιώρηση, C-CH <sub>3</sub> διάταση
	808	808	CH <sub>2</sub> αιώρηση, C-C διάταση, C-CH διάταση



Σχήμα 14. Συγκριτικό φάσμα ATR-FTIR των HPP και PCR PP

Ακολουθως, όσον αφορά τη **μέθοδο DSC**, πρώτο εξετάζεται πάλι το παρθένο ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο (HPP) για το οποίο πραγματοποιούνται τρεις επαναλήψεις της μεθόδου. Τα γραφήματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο Σχήμα 15:



Σχήμα 15. Συγκεντρωτικό γράφημα όλων των επαναλήψεων του DSC του παρθένου ομοπολυμερούς πολυπροπυλενίου (HPP)

Η μεγάλη συμφωνία μεταξύ των επαναλήψεων επιβεβαιώνεται επίσης, από τις τιμές τυπικής απόκλισης των χαρακτηριστικών μεγεθών των διεργασιών, οι καταγράφονται στον Πίνακα 17. Στον ίδιο πίνακα περιλαμβάνονται ακόμα, όλες οι επιμέρους παράμετροι ενδιαφέροντος, όπως π.χ. η θερμοκρασία τήξης/ κρυστάλλωσης και οι ενθαλπίες των φυσικών μεταβολών, βάσει των οποίων υπολογίζεται τέλος, η % κρυσταλλικότητα ανά μεταβολή. Αναλυτικότερα, σχετικά με την εύρεση της κρυσταλλικότητας η μεθοδολογία που ακολουθείται είναι η εξής:

Από τα διαγράμματα DSC δίνεται το εμβαδό τήξης εκάστοτε δείγματος (κανονικοποιημένο), δηλαδή η ενθαλπία τήξης ( $\Delta H_m$ ). Το μέγεθος αυτό είναι ανάλογο της κρυσταλλικής μάζας του δείγματος και μέσω της κάτωθι εξίσωσης είναι δυνατός ο προσδιορισμός του % βαθμού κρυσταλλικότητάς του κατά μάζα [3]:

$$\% x_c = 100 \times \frac{\Delta H_f}{\Delta H_o}$$

όπου  $\Delta H_f$ : η απορροφούμενη ενέργεια ανά γραμμάριο δείγματος [J/g]

$\Delta H_o$ : η ενθαλπία τήξης του αντίστοιχου ολοκρυσταλλικού υλικού [J/g]

Στην περίπτωση που κατά την ανάλυση υφίσταται κρυστάλλωση, η κρυσταλλικότητα του δείγματος υπολογίζεται από την τροποποιημένη εξίσωση:

$$\% x_c = 100 \times \frac{(\Delta H_f - \Delta H_c)}{\Delta H_o}$$

όπου  $\Delta H_f$ : η απορροφούμενη ενέργεια ανά γραμμάριο δείγματος [J/g]

$\Delta H_o$ : η ενθαλπία τήξης του αντίστοιχου ολοκρυσταλλικού υλικού [J/g]

$\Delta H_c$ : η εκλυόμενη ενέργεια ανά γραμμάριο δείγματος [J/g]

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα και λαμβάνοντας υπόψη ότι η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού πολυπροπυλενίου είναι 207 J/g [4] προκύπτουν τα αποτελέσματα του Πίνακα 17 ανά διεργασία, για κάθε μία από τις επαναλήψεις της μεθόδου:

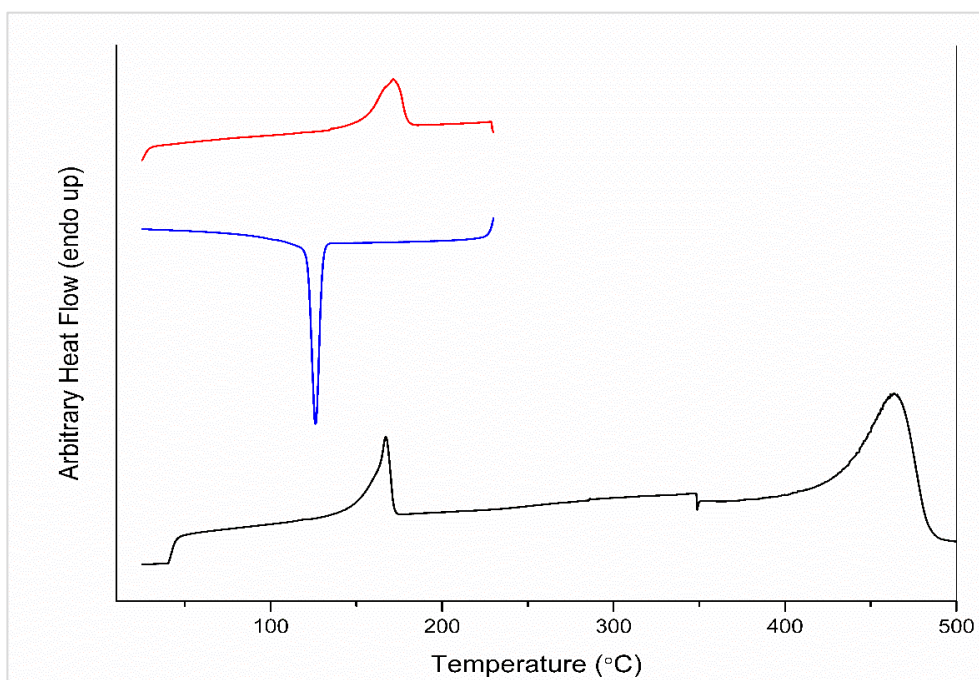
**Πίνακας 17. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα DSC για το παρθένο HPP**

HPP	1η Θέρμανση		Ψύξη			2η Θέρμανση			
	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_c$ [J/g]	$x_c$ %	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$x_c$ %	$T_d$ [°C]
<b>1</b>	170	79	127	91	44	168	90	44	464
<b>2</b>	169	66	122	76	37	165	67	32	462
<b>3</b>	169	86	123	97	47	164	89	43	457
<b>Μέση τιμή</b>	<b>169</b>	<b>77</b>	<b>124</b>	<b>88</b>	<b>42</b>	<b>166</b>	<b>82</b>	<b>40</b>	<b>461</b>
<b>± Σφάλμα</b>	<b>0.8</b>	<b>10.2</b>	<b>3.0</b>	<b>11.0</b>	<b>5.3</b>	<b>2.0</b>	<b>13.2</b>	<b>6.4</b>	<b>3.8</b>



Τα αποτελέσματα επαληθεύουν την ισοτακτικότητα που χαρακτηρίζει το καθαρό, παρθένο ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο, με κυριότερα αυτά που λαμβάνονται μετά τη διαγραφή του thermal history, κατά την πρώτη θέρμανση. Μεγαλύτερη έμφαση δίνεται συγκεκριμένα, τόσο στο σημείο τήξης, το οποίο κυμαίνεται στους  $166 \pm 2.0^\circ\text{C}$  και ταυτίζεται με την θερμοκρασία που δίνεται βιβλιογραφικά ως σημείο τήξης του ισοτακτικού τύπου πολυπροπυλενίου [5], όσο και στο γεγονός ότι η θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης κατά την ψύξη κυμαίνεται κάτω από  $130^\circ\text{C}$ , οι οποίοι επίσης δίνονται βιβλιογραφικά ως το άνω φράγμα της θερμοκρασίας ανακρυστάλλωσης του καθαρού ισοτακτικού πολυπροπυλενίου [6].

Δεύτερο εξετάζεται το υπόλειμμα της παραγωγής πολυπροπυλενίου (Scrap PP), το γράφημα του οποίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 16:



Σχήμα 16. Γράφημα DSC για το υπολειμματικό πολυπροπυλένιο (Scrap PP)

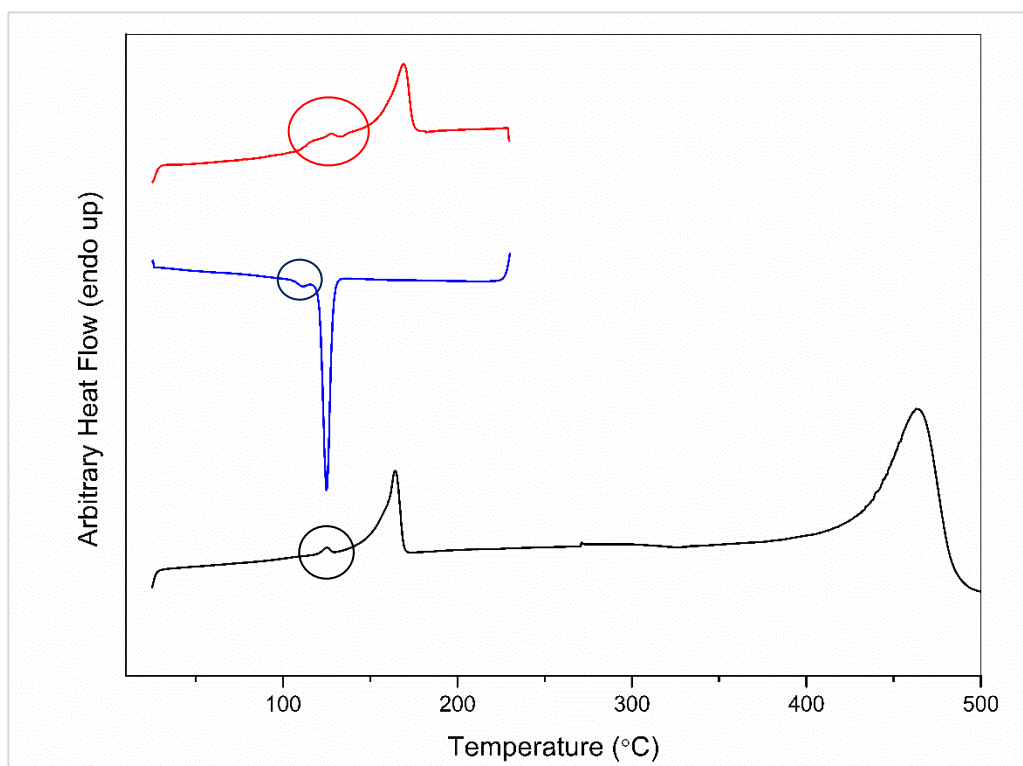
Με βάση το γράφημα και τους υπολογισμούς που πραγματοποιούνται, λαμβάνοντας υπόψη ότι η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού πολυπροπυλενίου είναι  $207 \text{ J/g}$  [4] προκύπτουν τα αποτελέσματα του Πίνακα 18 ανά διεργασία:

Πίνακας 18. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα DSC για το υπολειμματικό Scrap PP

1η Θέρμανση		Ψύξη			2η Θέρμανση			
$T_m$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$\Delta H_m$ [J/g]	$T_c$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$\Delta H_c$ [J/g]	$X_c$ %	$T_m$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$\Delta H_m$ [J/g]	$X_c$ %	$T_d$ [ $^\circ\text{C}$ ]
171	74	127	99	48	167	63	31	462

Όπως αποδεικνύουν τα αποτελέσματα των παραπάνω πινάκων, το υπολειμματικό Scrap PP που εξετάζεται, πράγματι προέρχεται από το διαθέσιμο παρθένο ομοπολυπροπυλένιο HPP, με το οποίο παρουσιάζουν παρόμοιες θερμικές ιδιότητες, όπως θερμοκρασία τήξης στους 167°C, θερμοκρασία κρυστάλλωσης γύρω στους 125°C και θερμοκρασία αποικοδόμησης κοντά στους 460°C. Η χαμηλότερη % κρυσταλλικότητα κατά τη δεύτερη θέρμανση του Scrap είναι βέβαια αναμενόμενη, λαμβάνοντας υπόψη ότι το υπολειμματικό πολυπροπυλένιο έχει υποστεί υποβάθμιση. Συνεπώς, το μεγαλύτερο ποσοστό του θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από άμορφες περιοχές (σχεδόν 70%).

Τρίτο και τελευταίο, εξετάζεται το ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο (PCR), το γράφημα του οποίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 17:



Σχήμα 17. Γράφημα DSC για το ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο (PCR PP)

Η περίπτωση του PCR είναι ιδιαίτερος περίπλοκη, καθώς το υλικό δεν αποτελείται από ένα τύπο πολυμερούς, αλλά όντας ανακυκλωμένο, περιλαμβάνει τουλάχιστον έναν ακόμα τύπο. Εξετάζοντας με μία πρώτη ματιά το γράφημα DSC, παρατηρείται ότι σε κάθε διεργασία που λαμβάνει χώρα υφίστανται δύο κορυφές, με την υψηλότερη να διαδέχεται μια πιο χαμηλή. Η εύρεση των θερμοκρασιών αυτών των κορυφών, σε συνδυασμό με τη γνωστή συνθήκη ότι το πολυπροπυλένιο στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, ανακυκλώνεται μαζί με κάποιο τύπο πολυαιθυλενίου (PE), περιορίζουν την έρευνα γύρω από τον τύπο του δευτερεύοντος πολυμερικού υλικού.

Εστιάζοντας στη διεργασία της θέρμανσης, παρατηρείται ότι η πρώτη κορυφή εντοπίζεται κοντά στους 127°C. Η κορυφή αυτή αφορά ένα σημείο τήξης και σύμφωνα με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας, το σημείο τήξης του γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) [7]. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι το PCR είναι μίγμα πολυπροπυλενίου και μικρότερων ποσοτήτων γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας.

Σε επόμενο στάδιο επιχειρήθηκε να βρεθεί η ακριβής περιεκτικότητα του μίγματος PCR στα επιμέρους υλικά. Μόνο τότε θα είναι εφικτός ο προσδιορισμός των ζητούμενων θερμικών ιδιοτήτων και της κρυσταλλικότητας του εξεταζόμενου PCR. Προς εξυπηρέτηση αυτού του σκοπού, λήφθηκε υπόψη μια μέθοδος που εντοπίζεται στη βιβλιογραφία και περιγράφεται αναλυτικά ακολούθως [8]:

Σύμφωνα με την συγκεκριμένη μελέτη, για την εύρεση της αναλογίας εκάστοτε πολυμερούς στο μίγμα, απαραίτητη προϋπόθεση είναι να είναι γνωστά τα γραφήματα DSC του καθενός συστατικού στην καθαρή μορφή του, δηλαδή ως καθαρό ομοπολυμερές. Τότε, από το κάθε γράφημα καθαρού πολυμερούς, έστω PP και LDPE, προκύπτει η κανονικοποιημένη τιμή της ενθαλπίας τήξης κατά την θέρμανσή του. Στη συνέχεια, από το γράφημα DSC του μίγματος λαμβάνεται η τιμή του εμβαδού της καμπύλης τήξης καθενός από τα συστατικά ξεχωριστά (μη κανονικοποιημένη τιμή). Η τελευταία διαιρείται με την ενθαλπία τήξης του καθαρού συστατικού και προκύπτει μια τιμή που αντιστοιχεί στη μάζα του συστατικού στο μίγμα. Με την τιμή αυτή και για γνωστή μάζα μίγματος που χρησιμοποιείται για την μέτρηση του DSC, μέσω της απλής μεθόδου των τριών, προκύπτουν οι αναλογίες των υλικών στο μίγμα. Η εν λόγω μέθοδος επαληθεύεται από την ερευνητική ομάδα, με απόδοση 96% και για αυτό τον λόγο κρίνεται ως κατάλληλη να εξυπηρετήσει τους σκοπούς της επικείμενης εργασίας.

Σύμφωνα με την παραπάνω μεθοδολογία λοιπόν και με την **παραδοχή** ότι η ενθαλπία τήξης για το πολυπροπυλένιο του PCR είναι αυτή που προκύπτει κατά τη διεξαγωγή του DSC για το καθαρό ομοπολυπροπυλένιο (HPP) που εξετάζεται παραπάνω, οι υπολογισμοί είναι αυτοί που καταγράφονται ακολούθως:

Αρχική μάζα δείγματος PCR, όπως ζυγίζεται για το DSC:  $m_{TOT} = 7.3 \text{ mg}$

Από την διεργασία κρυστάλλωσης κατά την ψύξη (μετά από διαγραφή του ιστορικού) ισχύει:

$$PP = \frac{437.2 \text{ mJ}}{88.0 \text{ mJ/mg}} = 4.97 \text{ mg} \quad (1)$$

$$m_{TOT} = LLDPE + PP = 7.3 \text{ mg} \quad (2)$$

$$\text{Και από (1)(2)} \Rightarrow LLDPE = 2.34 \text{ mg}$$

Άρα, η περιεκτικότητα σε κάθε συστατικό είναι:

$$\% PP = \frac{4.97 \times 100}{7.3} = 68.1 \% \text{ και } \% LLDPE = 31.9 \%$$



## Επαλήθευση

Από την διεργασία τήξης κατά την 2<sup>η</sup> Θέρμανση, ισχύει:

$$PP = \frac{439.7 \text{ mJ}}{82.0 \text{ mJ/mg}} = 5.00 \text{ mg} \quad (3)$$

$$m_{\text{TOT}} = \text{LLDPE} + \text{PP} = 7.3 \text{ mg} \quad (4)$$

$$\text{Και από (3)(4)} \Rightarrow \text{LLDPE} = 2.3 \text{ mg}$$

Άρα, η περιεκτικότητα σε κάθε συστατικό είναι:

$$\% \text{ PP} = \frac{5.00 \times 100}{7.3} = 68.5 \% \text{ και } \text{άρα } \% \text{ LLDPE} = 31.5 \%$$

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς, η αναλογία PP:LLDPE στο εξεταζόμενο PCR είναι περίπου 68:32 %w/w. Έτσι, είναι πλέον δυνατή η κανονικοποίηση των μεγεθών που δίνονται μέσω του DSC για τις θερμικές ιδιότητες του PCR. Γνωρίζοντας ακόμα, ότι η ενθαλπία τήξης για το ολοκρυσταλλικό πολυπροπυλένιο είναι 207 J/g [4] και για το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας είναι 293 J/g [2], σε συνδυασμό με τις εξισώσεις που δίνονται για τον βαθμό κρυσταλλικότητας, προκύπτουν τα αποτελέσματα του Πίνακα 19.

$$\% x_c = 100 \times \frac{\Delta H_f}{\Delta H_o}$$

$$\text{όπου } \Delta H_f [\text{J/g}] = \frac{\text{Integral} [\text{mJ}]}{\text{P\%} \times m_{\text{TOT}} [\text{mg}]}$$

**Πίνακας 19. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα DSC για το ανακυκλωμένο PCR ανά τύπο πολυμερούς**

PCR	1η Θέρμανση		Ψύξη			2η Θέρμανση			
	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_c$ [J/g]	$X_c$ %	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$X_c$ %	$T_d$ [°C]
<b>68% PP</b>	169	82	125	88	42	164	82	40	462
<b>32% LLDPE</b>	127	16	111	3.7	1.3	125	4.3	1.5	

Τέλος, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 19, διαπιστώνεται ότι το πολυπροπυλένιο του PCR παρουσιάζει ανάλογες θερμικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά με το παρθένο HPP που εξετάστηκε παραπάνω. Αξίζει ακόμα να σχολιαστεί το γεγονός ότι το LLDPE επιδεικνύει πολύ χαμηλά ποσοστά κρυστάλλωσης, μετά την πρώτη θέρμανση. Συγκεκριμένα, το υλικό δεν κρυσταλλώνεται σχεδόν καθόλου στο πολυμερικό του μίγμα. Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία, η αδυναμία του αυτή μπορεί να οφείλεται στο ότι, όντας μέρος ενός μίγματος και μάλιστα σε τόσο χαμηλή περιεκτικότητα, περιορίζονται σημαντικά οι διαμοριακές του αλληλεπιδράσεις, παρεμποδίζοντας την οποιαδήποτε τάση για κρυστάλλωση [2].

Για τη μέθοδο TGA, τα πειραματικά αποτελέσματα αναφορικά με τις θερμικές ιδιότητες των τριών εξεταζόμενων υλικών παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 20:

**Πίνακας 20. Θερμικές ιδιότητες HPP, Scrap PP και PCR PP από τη μέθοδο TGA**

A/A	Td 5% [°C]	Td max [°C]	% Residue	
<b>HPP</b>	1°	386.7	449.7	2.4
	2°	393.2	450.6	3.2
	<b>MO</b>	<b>390.0</b>	<b>450.2</b>	<b>2.8</b>
	<b>± Σφάλμα</b>	<b>4.6</b>	<b>0.6</b>	<b>0.6</b>
<b>SCRAP PP</b>	1°	383.5	448.2	2.2
	2°	398.2	452.8	4.4
	<b>MO</b>	<b>390,9</b>	<b>450,5</b>	<b>3,3</b>
	<b>± Σφάλμα</b>	<b>10,4</b>	<b>3,3</b>	<b>1,6</b>
<b>PCR PP</b>	1°	388.5	453.6	17.4
	2°	388.5	453.2	14.2
	<b>MO</b>	<b>388.5</b>	<b>453.4</b>	<b>15.8</b>
	<b>± Σφάλμα</b>	<b>0.0</b>	<b>0.3</b>	<b>2.3</b>

Σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις, η θερμοκρασία που ξεκινάει η αποικοδόμηση του πολυμερούς και εξελίσσεται σε ποσοστό 5% ( $Td_{5\%}$ ), βρίσκεται στους  $390 \pm 4.6^\circ\text{C}$ . Η μέγιστη αποικοδόμηση ( $Td_{\max}$ ) παρατηρείται στους  $450 \pm 0.6^\circ\text{C}$ , όπου εντοπίζεται το απανθράκωμα και τέλος, το στερεό υπόλειμμα (%Residue) κυμαίνεται σε ποσοστό κοντά στο  $3 \pm 0.6\%$  της συνολικής ποσότητας του δείγματος. Τα θερμικά χαρακτηριστικά του HPP βρίσκονται σε μεγάλη συμφωνία με αυτά που σημειώνονται για το Scrap PP. Όπως διαπιστώνεται, η θερμοκρασία που ξεκινάει η αποικοδόμηση του υπολειμματικού πολυμερούς σε ποσοστό 5% ( $Td_{5\%}$ ), βρίσκεται στους  $391 \pm 10.4^\circ\text{C}$ . Η μέγιστη αποικοδόμηση ( $Td_{\max}$ ) παρατηρείται στους  $451 \pm 3.3^\circ\text{C}$ , όπου εντοπίζεται και το απανθράκωμα και τέλος, το στερεό υπόλειμμα (%Residue) κυμαίνεται σε ποσοστό κοντά στο  $3 \pm 1.6\%$  της συνολικής ποσότητας του δείγματος. Επιβεβαιώνεται δηλαδή για άλλη μια φορά, ότι το Scrap PP έχει προκύψει ως υπόλειμμα της παραγωγής του HPP που εξετάζεται στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Οι οποιοσδήποτε διαφοροποιήσεις μεταξύ τους, πηγάζουν από το γεγονός ότι το Scrap PP χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ανομοιογένεια και κατά συνέπεια, μεγαλύτερες τυπικές αποκλίσεις από τις μέσες τιμές των χαρακτηριστικών μεγεθών, γεγονός που όμως κρίνεται αναμενόμενο για ένα ποιοτικά υποβαθμισμένο υλικό.

Αναφορικά με το PCR PP, η θερμοκρασία που ξεκινάει η αποικοδόμηση και εξελίσσεται σε ποσοστό 5% ( $Td_{5\%}$ ) βρίσκεται με μεγάλη ακρίβεια στους  $388.5^\circ\text{C}$ . Η μέγιστη αποικοδόμηση ( $Td_{\max}$ ) παρατηρείται στους  $453 \pm 0.3^\circ\text{C}$ , όπου εντοπίζεται το απανθράκωμα και τέλος, το στερεό υπόλειμμα (%Residue) κυμαίνεται σε ποσοστό κοντά στο  $16 \pm 2.3\%$  της συνολικής

ποσότητας του δείγματος. Όπως είναι φυσικό, καθώς το υλικό αποτελείται κατά κύριο λόγο από πολυπροπυλένιο και μάλιστα, παρόμοιας ποιότητας με αυτό που αναλύεται παραπάνω, τα αποτελέσματα των θερμικών ιδιοτήτων του PCR προσεγγίζουν αυτά του HPP. Ωστόσο, το PCR εμφανίζει σημαντικά μεγαλύτερα ποσοστά στερεού υπολείμματος. Αυτό το γεγονός θεωρείται ότι οφείλεται στη παρουσία του πολυαιθυλενίου, το οποίο σύμφωνα με την βιβλιογραφία εμφανίζει μεγαλύτερα ποσά στερεού υπολείμματος κατά το TGA [5].

Τέλος πραγματοποιείται μέτρηση του ρυθμού ροής τήγματος (MFR). Η πειραματική μέθοδος είναι αυτή που περιγράφεται στην παράγραφο 5.3.4. Αρχικά, υπολογίζονται οι ρυθμοί για την εκάστοτε πολυμερική ύλη, όπως παραλαμβάνεται, δίχως την οποιαδήποτε επεξεργασία και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 21:

**Πίνακας 21. Ρυθμός ροής τήγματος (MFR) για τα τρία εξεταζόμενα υλικά**

<b>ΔΕΙΓΜΑ</b>	<b>MFR (190°C 2,16kg) [g/10 min]</b>
HPP	14.4 ± 0.9
SCRAP PP	22.8 ± 1.9
PCR PP	12.4 ± 0.8

Με μία πρώτη ματιά, παρατηρείται ότι το MFR και για τα τρία υλικά κυμαίνεται σε υψηλές τιμές. Συγκεκριμένα, το παρθένο πολυπροπυλένιο (HPP) διαθέτει ένα MFR κοντά στα 15 g/10 min, γεγονός που δικαιολογείται, λόγω του ότι πρόκειται για injection grade PP. Το Scrap PP διαθέτει ένα MFR κοντά στα 23 g/10 min, το οποίο είναι επίσης λογικό, εφόσον προέρχεται από ένα παρθένο υλικό με ήδη υψηλό MFR, το οποίο έχει υποστεί επιπλέον, ψαλίδισμα των πολυμερικών του αλυσίδων, γεγονός που όπως είναι γνωστό, αυξάνει περαιτέρω την τιμή του δείκτη MFR. Με άλλα λόγια, το μοριακό βάρος του υπολειμματικού πολυπροπυλενίου έχει μειωθεί σημαντικά, εξαιτίας αυτής της υποβάθμισης κατά τη θερμική καταπόνηση, αποτέλεσμα που συνεπάγεται μεγάλη αύξηση στο MFR. Τέλος, το ανακυκλωμένο (PCR PP) εμφανίζει ένα MFR κοντά στα 13 g/10 min, τιμή που προσεγγίζει αισθητά αυτή του παρθένου HPP. Ωστόσο, καθώς δεν είναι γνωστό, τι είδους επεξεργασία έχει υποστεί κατά την ανακύκλωση και αν περιλαμβάνει πρόσθετα ή μικρές ποσότητες από άλλα πολυμερή (όπως πχ. PE) από το πρώτο κύκλο ζωής, δεν είναι δυνατό μέχρι στιγμής να συγκριθεί περαιτέρω με τα υπόλοιπα υλικά.

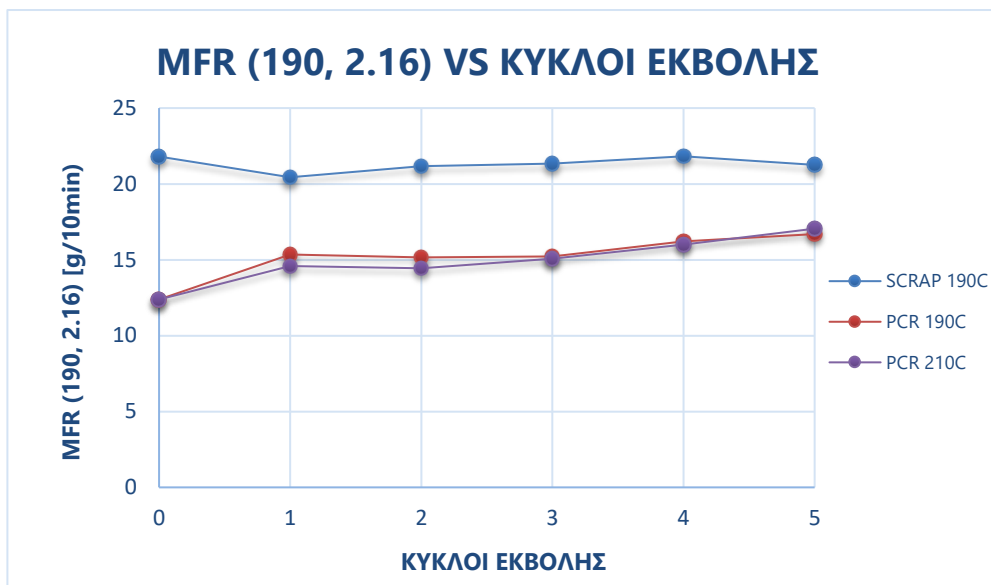
## 7.2. Επιλογή πολυμερικής πρώτης ύλης

Έχοντας μια πρώτη εικόνα για τους δείκτες MFR των διαθέσιμων υλικών, έπεται η διεργασία επανεπεξεργασίας τους σε μονοκόχλιο εκβολέα. Η διεργασία αυτή, αφορά αποκλειστικά τα Scrap και PCR PP. Ο λόγος είναι ότι το HPP, λόγω της υψηλής ποιότητάς του, δεν πρόκειται να εξεταστεί, παρά μόνο σαν πιθανή επιλογή υλικού για ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών σε masterbatch, πριν τη δημιουργία του τελικού compound (βλέπε Κεφ. 5). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ρυθμού ροής τήγματος, μετά από τον εκάστοτε κύκλο εκβολής και για τα δύο υλικά, στις δύο εξεταζόμενες θερμοκρασίες, φαίνονται στον Πίνακα 22:

**Πίνακας 22. MFR για τα Scrap και PCR PP μετά από επανεπεξεργασία συνολικά πέντε κύκλων εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα**

MFR (190°C, 2.16kg) [g/10 min]				
A/A ΚΥΚΛΟΣ	190°C		210°C	
	SCRAP	PCR	SCRAP	PCR
0	21.8 ± 1.9	12.4 ± 0.8	23.8 ± 1.9	12.4 ± 0.8
1	20.4 ± 1.2	15.4 ± 0.3	x	14.6 ± 0.7
2	21.2 ± 1.3	15.2 ± 0.7	x	14.4 ± 0.4
3	21.3 ± 1.3	15.2 ± 0.7	23.9 ± 1.7	15.1 ± 0.5
4	21.8 ± 1.5	16.2 ± 0.8	X	16.0 ± 0.6
5	21.3 ± 1.2	16.7 ± 1.0	27.6 ± 2.7	17.0 ± 1.0
% RSD	2.4	10.1	x	10.6

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων, το υλικό που κρίνεται καταλληλότερο στην εξυπηρέτηση του σκοπού της εν λόγω εργασίας είναι το **PCR PP**. Αναλυτικότερα, το υλικό αυτό, παρουσιάζει επαναληψιμότητα στα αποτελέσματα των μετρήσεων του ρυθμού ροής τήγματος (MFR), αλλά και τον υψηλότερο δείκτη %RSD (% σχετική τυπική απόκλιση μεταξύ των τιμών MFR για τους κύκλους εκβολής 0 - 5). Το γεγονός αυτό σηματοδοτεί την ανάγκη για αποτελεσματικότερη σταθεροποίηση κατά της θερμικής καταπόνησης και οξείδωσης που υφίστανται, στην προσπάθεια επανεπεξεργασίας του υλικού στον μονοκόχλιο εκβολέα.



Σχήμα 18. Γραφική απεικόνιση μεταβολής του MFR συναρτήσει των κύκλων εκβολής για τα Scrap και PCR PP στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες εκβολής

Εν αντιθέσει, το Scrap PP παρουσιάζει πολύ κακή επαναληψιμότητα και χαμηλή αξιοπιστία, καθώς ήδη από τις μετρήσεις του υλικού δίχως επεξεργασία (Κύκλος 0), λαμβάνονται πολλές διαφορετικές τιμές για το MFR (κόκκινες). Επιπλέον, παρατηρείται ότι για επανεπεξεργασία στους 190°C, η τιμή του MFR είναι σχεδόν αμετάβλητη και στους 210°C, μέχρι και τον Κύκλο 3 δεν υπόκειται αξιοσημείωτες μεταβολές. Για αυτόν το λόγο και δεν πραγματοποιούνται μετρήσεις του MFR σε όλους τους κύκλους της τελευταίας θερμοκρασίας, διότι η διακύμανση μέχρι και το Κύκλο 3 δεν είναι ικανή να αποφέρει ένα %RSD που να καθιστά το υλικό πιθανή επιλογή προς δοκιμή σε σταθεροποιητικά συστήματα.

Συνοψίζοντας, το υλικό που επιλέγεται για την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων είναι το **PCR** πολυπροπυλένιο, το οποίο παρουσιάζει σημαντική υποβάθμιση κατά την επανεπεξεργασία και κατά συνέπεια, τους υψηλότερους δείκτες %RSD. Επιπλέον, καθώς δεν παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ των δεικτών %RSD του υλικού στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, ως καταλληλότερη επιλέγεται η θερμοκρασία των **190°C**, προς μικρότερη καταπόνηση των φυσικών αντιοξειδωτικών, τα οποία είναι στη πλειοψηφία τους ιδιαίτερος θερμοευαίσθητα.

### 7.3. Ενσωμάτωση φυσικών αντιοξειδωτικών σε masterbatch

#### 7.3.1. Παραμετροποίηση

Αρχικά, κατά το σχεδιασμό της διεργασίας ενσωμάτωσης των φυσικών αντιοξειδωτικών σε masterbatch, εξετάζονται δύο υλικά ως πιθανές πολυμερικές μήτρες, το HPP και το PCR PP. Συγκεκριμένα, τα υλικά αυτά υποβάλλονται σε έναν κύκλο εκβολής στον δικόχλιο εκβολέα, όπου θα λάβει χώρα και η ανάμιξη και εξετάζονται οι επιμέρους παράμετροι ρύθμισης του οργάνου, σύμφωνα με τις επιλογές που δίνονται στην βιβλιογραφία [9-11]. Τα πειραματικά αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν στη προσπάθεια παραμετροποίησης της διεργασίας παραγωγής του masterbatch δίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 23:

**Πίνακας 23. Δοκιμαστική λειτουργία δικόχλιου εκβολέα για τα υλικά HPP και PCR**

A/A	HPP	PCR (1°)	PCR (2°)
Θερμοκρασία [°C]	190	190	200
Μάζα φορτίου [g]	70	70	70
Στροφές [rpm]	30+	30+	50
Χρόνος παραμονής [sec]	137	x	80
Απώλεια μάζας %	13	x	17
Παροχή [g/min]	9.0	x	17.5

Πρώτο εξετάζεται το HPP, με ένα κύκλο εκβολής σε θερμοκρασία 190°C και στροφές 30 rpm. Κατά τη διεξαγωγή της εκβολής όμως, παρατηρείται ότι αναπτύσσονται υψηλές τάσεις και στροφές που δεν είναι σύμφωνες με τις αρχικές ρυθμίσεις. Έτσι, πραγματοποιείται σοβαρή καταπόνηση, η οποία ενεργοποιεί την αυτόματη διακοπή ασφαλείας της λειτουργίας του οργάνου. Προς διόρθωση της προβληματικής αυτής κατάστασης, επιχειρείται αύξηση των στροφών λειτουργίας έως τα 50 rpm και εν τέλει, επιτυγχάνεται η διεξαγωγή ενός πλήρους, ολοκληρωμένου κύκλου εκβολής. Παρόμοιες παρατηρήσεις γίνονται και κατά την δοκιμή του PCR στις συνθήκες 190°C και 30 rpm, με μόνη διαφορά ότι στην προκειμένη περίπτωση, παρά τη σταδιακή αύξηση στις στροφές, δεν είναι εφικτή η διεξαγωγή ενός ολοκληρωμένου κύκλου. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η συνολική διεργασία, είτε πραγματοποιείται με το HPP, είτε με το PCR PP, δεν είναι καθόλου αξιόπιστη. Βασικότερη αιτία στην οποία οφείλεται αυτό το γεγονός είναι το ότι κατά την εκβολή δεν χρησιμοποιείται μηχανισμός τροφοδότησης (feeder) προς ομαλή και σταδιακή τροφοδότηση, ενώ σημαντικός παράμετρος είναι και η ίδια η φύση των υλικών. Ειδικότερα, όπως αναφέρεται παραπάνω και τα δύο υλικά προέρχονται από injection grade PP, το οποίο παρουσιάζει πολύ υψηλό ρυθμό ροής τήγματος (MFR), δυσχεραίνοντας την επεξεργασία στον δικόχλιο εκβολέα υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες.

Συνεπώς, είναι απαραίτητο να εξεταστούν νέες συνθήκες για τη διεξαγωγή της ανάμιξης, οι οποίες επίσης εντοπίζονται βιβλιογραφικά [11-12] και είναι οι 200°C και 50rpm. Ωστόσο, στις εν λόγω συνθήκες εξετάζεται μόνο το PCR PP, με το HPP να απορρίπτεται πλήρως. Ο λόγος που επιλέγεται τελικά το PCR πολυπροπυλένιο είναι διότι κρίνεται απαραίτητο το υλικό του masterbatch να βρίσκεται σε όσο το δυνατό μεγαλύτερη συμφωνία με το υλικό με το οποίο θα αναμιχθεί μετέπειτα, κατά την παραγωγή του compound. Έτσι, διασφαλίζεται η αποφυγή του κινδύνου εμφάνισης προβλήματος κατά την διεξαγωγή της επακόλουθης διεργασίας, όπως με τυχόν νέα διακοπή της λειτουργίας του οργάνου. Επιπλέον, σε αυτή τη περίπτωση, επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ομοιογένεια, τόσο ως προς τα ποιοτικά χαρακτηριστικά, όσο και ως προς τις ιδιότητες του τελικού, παραγόμενου compound. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι, όπως διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 23, με αύξηση των στροφών από 30 σε 50 rpm, επέρχεται μείωση στο μέσο χρόνο παραμονής του υλικού εντός του εκβολέα. Το γεγονός αυτό είναι θεμιτό, καθώς με μείωση του χρόνου παραμονής του υλικού εντός του θερμαινόμενου κυλίνδρου εξασφαλίζεται και μικρότερη θερμική και μηχανική καταπόνησή του. Κατ' ακολουθία, η μείωση στο χρόνο παραμονής εξυπηρετεί ως αντιστάθμισμα στην αύξηση της παραμέτρου θερμοκρασίας από τους 190 στους 200°C. Γενικά, ισχύει ότι ακόμα και μία μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, σε υψηλούς χρόνους παραμονής θα μπορούσε να έχει αρνητικές συνέπειες στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του υλικού και πόσο μάλλον, στα φυσικά αντιοξειδωτικά πρόσθετα, τα οποία πρόκειται να ενσωματωθούν σε αυτό. Για αυτόν το λόγο και ο σχεδιασμός της παραγωγής του masterbatch απαιτεί την προετοιμασία που λαμβάνει χώρα και αναλύεται στην επικείμενη παράγραφο, προς διασφάλιση μιας ομαλής και αποδοτικής διεργασίας συνολικά.

Εν συνεχεία, όπως διαπιστώνεται πειραματικά, οι νέες παράμετροι είναι κατάλληλες για την προετοιμασία του masterbatch με το PCR PP. Τα πειραματικά αποτελέσματα αφορούν πιο συγκεκριμένα, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της διεργασίας, τα οποία παρουσιάζονται και σχολιάζονται ακολούθως:

**Πίνακας 24. Λειτουργικά χαρακτηριστικά δοκιμαστικής εκβολής του PCR PP στους 200°C και 50rpm στον δικόχλιο εκβολέα**

	<b>Ροπή [Nm]</b>	<b>Πίεση [bar]</b>	<b>Στροφές [rpm]</b>
Μέση τιμή	71.3	10.0	49.6
± Τυπική απόκλιση	10.6	0.6	0.2





Σχήμα 19. Διακύμανση της Ροπής [Nm] της δοκιμαστικής διεργασίας εκβολής του PCR PP στον δικόχλιο εκβολέα σε 200 °C και 50 grm συναρτήσεσι του Χρόνου [sec]



Σχήμα 20. Διακύμανση της Πίεσης [bar] της δοκιμαστικής διεργασίας εκβολής του PCR PP στον δικόχλιο εκβολέα σε 200 °C και 50 grm συναρτήσεσι του Χρόνου [sec]

Όπως συμπεραίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 24, αλλά και τα διαγράμματα του Σχήματος 19 και 20, οι λειτουργικές παράμετροι της δοκιμαστικής διεργασίας εκβολής του PCR PP στον δικόχλιο εκβολέα για τους 200°C και 50 grm εκφράζουν μια ομαλή διεξαγωγή της συνολικής διεργασίας. Συγκεκριμένα, μετά τα πρώτα 100 sec που πρακτικά αφορούν τον χρόνο παραμονής, παρατηρείται μικρή διακύμανση στις τιμές των κύριων παραμέτρων όπως είναι η ροπή, η πίεση και οι στροφές που αναπτύσσονται στον εκβολέα, γεγονός που επαληθεύουν οι χαμηλές τιμές τυπικής απόκλισης από την μέση τιμή του εκάστοτε μεγέθους.

### 7.3.2. Παραγωγή masterbatch

Με ολοκλήρωση της φάσης παραμετροποίησης της διεργασίας παραγωγής του masterbatch λαμβάνει χώρα η κανονική προετοιμασία αυτού, με χρήση των φυσικών αντιοξειδωτικών. Η μέθοδος είναι αυτή που περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 5.3.6. Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της διεργασίας, παρουσιάζονται και σχολιάζονται ακολούθως:

**Πίνακας 25. Λειτουργικά χαρακτηριστικά διεργασίας ανάμιξης των φυσικών αντιοξειδωτικών με το PCR PP προς παραγωγή του masterbatch**

	<b>Ροπή [Nm]</b>	<b>Πίεση [bar]</b>	<b>Στροφές [rpm]</b>
Μέση τιμή	21.8	4.4	54.2
± Τυπική απόκλιση	6.2	1.6	1.6



**Σχήμα 21. Διακύμανση της Ροπής [Nm] της διεργασίας παραγωγής του masterbatch στον δικόχλιο εκβολέα σε 200 °C και 50 rpm συναρτήσεσι του Χρόνου [sec]**



**Σχήμα 22. Διακύμανση της Πίεσης [bar] της διεργασίας παραγωγής του masterbatch στον δικόχλιο εκβολέα σε 200 °C και 50 rpm συναρτήσεσι του Χρόνου [sec]**

Όπως συμπεραίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 25, αλλά και τα διαγράμματα του Σχήματος 21 και 22, οι λειτουργικές παράμετροι της διεργασίας παραγωγής του masterbatch στον δικόχλιο εκβολέα στα 200°C και 50 rpm εκφράζουν μία ομαλή διεξαγωγή της συνολικής διεργασίας. Αναλυτικότερα, μετά τα πρώτα 100 sec που αφορούν τον χρόνο παραμονής, παρατηρείται μικρή διακύμανση στις τιμές των κύριων παραμέτρων, όπως είναι η ροπή, η πίεση και οι στροφές που αναπτύσσονται στον εκβολέα. Το γεγονός αυτό επαληθεύουν και οι τιμές της τυπικής απόκλισης από τη μέση τιμή του εκάστοτε μεγέθους, οι οποίες αν και είναι χαμηλές, είναι βέβαια μεγαλύτερες αυτών της δοκιμαστικής λειτουργίας.

Όπως αναλύθηκε και στην παράγραφο 5.3.6, η ποσότητα του masterbatch που παράγεται αφορά δύο batches της επακόλουθης διεργασίας παραγωγής του compound. Έτσι, στην εν λόγω περίπτωση, οι υπολογισμοί των % απωλειών γίνονται όπως φαίνεται στον Πίνακα 26:

**Πίνακας 26. Απώλειες (%) σε πρώτη ύλη και φυσικά αντιοξειδωτικά κατά την διεργασία παραγωγής του masterbatch**

	<b>m<sub>ΑΡΧ</sub> [g]</b>	<b>m<sub>ΤΕΛ</sub> [g]</b>	<b>% Απώλειες</b>
<b>ΦΑ</b>	4.17	4.09	1.98
<b>ΤΟΤ</b>	104.25	97.22	6.75

Οι συνολικές απώλειες κυμαίνονται σε χαμηλά ποσοστά και συνεπώς, δεν επηρεάζουν τον αρχικό σχεδιασμό της συνολικής σειράς διεργασιών. Με άλλα λόγια, οι τιμές των απωλειών βρίσκονται μέσα στις προβλέψεις που έγιναν κατά τη φάση διεξαγωγής του υπολογιστικού μέρους της παραγράφου 5.3.6 και άρα, η εν λόγω διεργασία κρίνεται επιτυχής. Τέλος, στην Εικόνα 36 φαίνεται το τελικό προϊόν, όπως παράγεται και συλλέγεται, σε μορφή πέλετς.



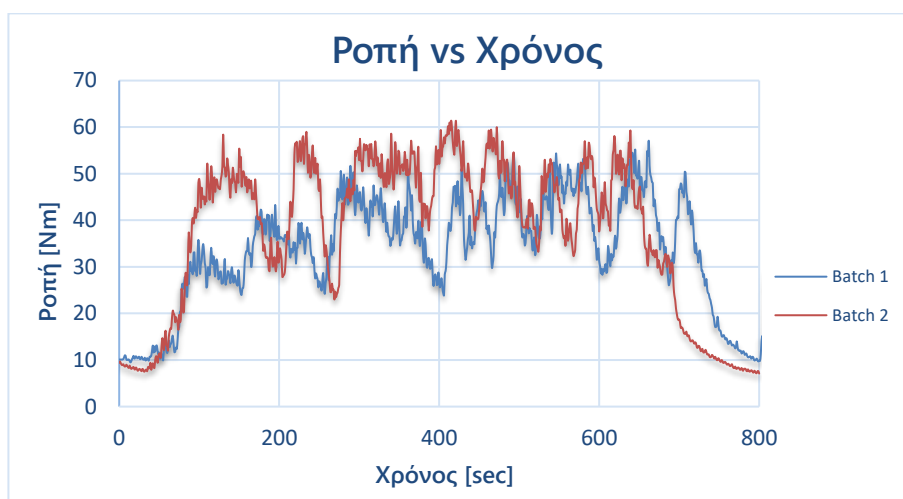
**Εικόνα 36. Τελική μορφή σε πέλετς του παραγόμενου masterbatch**

## 7.4. Παραγωγή σταθεροποιημένου πολυπροπυλενίου (compound)

Με ολοκλήρωση της φάσης προετοιμασίας του masterbatch, πραγματοποιείται η ανάμιξη για την παραγωγή του τροποποιημένου πολυπροπυλενίου (compound). Η μέθοδος είναι αυτή που περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 5.3.7. Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά και η απόδοση της συνολικής διεργασίας, παρουσιάζονται και σχολιάζονται ακολούθως:

Πίνακας 27. Λειτουργικά χαρακτηριστικά διεργασίας ανάμιξης προς παραγωγή του compound

		Ροπή [Nm]	Πίεση [bar]	Στροφές [rpm]
Batch N°1	Μέση τιμή	$39.0 \pm 7.3$	$6.7 \pm 0.8$	$70.8 \pm 2.0$
Batch N°2	Μέση τιμή	$46.7 \pm 8.3$	$7.1 \pm 0.9$	$70.4 \pm 0.2$



Σχήμα 23. Διακύμανση της Ροπής [Nm] της διεργασίας παραγωγής του compound συναρτήσει του Χρόνου [sec]



Σχήμα 24. Διακύμανση της Πίεσης [bar] της διεργασίας παραγωγής του compound συναρτήσει του Χρόνου [sec]

Όπως συμπεραίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 27, αλλά και τα διαγράμματα του Σχήματος 23 και 24, οι λειτουργικές παράμετροι των διεργασιών παραγωγής του compound στον δικόχλιο εκβολέα στους 200°C και τα 70 rpm δεν έχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις ανά batch. Αναλυτικότερα, μετά τα πρώτα 100 sec που αφορούν το χρόνο παραμονής των διεργασιών, παρατηρείται μικρή διακύμανση στις τιμές των κύριων παραμέτρων, όπως είναι η ροπή, η πίεση και οι στροφές που αναπτύσσονται στον εκβολέα. Το γεγονός αυτό επαληθεύουν και οι χαμηλές τιμές της τυπικής απόκλισης από τη μέση τιμή του εκάστοτε μεγέθους. Επίσης, οι υπολογισμοί των % απωλειών μάζας ανά batch γίνονται όπως φαίνεται στον Πίνακα 28:

**Πίνακας 28. Απώλειες (%) σε πρώτη ύλη κατά την διεργασία παραγωγής του compound**

	<b>m<sub>ΑΡΧ</sub> [g]</b>	<b>m<sub>ΤΕΛ</sub> [g]</b>	<b>% Απώλειες</b>
<b>Batch N°1</b>	192	176	8.3
<b>Batch N°2</b>		187	2.6

Οι συνολικές απώλειες κυμαίνονται σε χαμηλά ποσοστά και συνεπώς, δεν επηρεάζουν τον αρχικό σχεδιασμό της συνολικής σειράς διεργασιών. Με άλλα λόγια, οι τιμές των απωλειών βρίσκονται μέσα στις προβλέψεις που έγιναν κατά τη φάση διεξαγωγής του υπολογιστικού μέρους της παραγράφου 5.3.7 και άρα, η εν λόγω διεργασία κρίνεται συνολικά, επιτυχής.

## Βιβλιογραφία

- [1] Jung M. et al. (2018). "Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms". *Mar Pollut Bull*, 127, pp.704-716.
- [2] Neves C. et al. (1993). "Characterization of fractionated LLDPE by DSC, FTIR, and SEC". *J Appl Polym Sci*, 50(5), pp.817-824.
- [3] Επιμέλεια Βουγιούκα Ν. Σ. Κορρές Δ. Μ. (2020). «Μηχανική παραγωγής πολυμερικών υλικών: Οδηγός εργαστηριακών ασκήσεων». Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα
- [4] NETZSCH Analyzing & Testing. "Crystallinity / Degree of Crystallinity". Available at: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/contract-testing/glossary/crystallinity-degree-of-crystallinity/>
- [5] Ali Z. Y. et al. (2005). "Thermal stability of LDPE, iPP and their blends". *Thermochimica Acta*, 438(1-2), pp.70-75.
- [6] Meer D. (2003). "Structure-property relationships in isotactic polypropylene". Enschede: Twente University Press. pp. 87.
- [7] Wong A. Lam F. (2002). "Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA". *Polym Test*, 21(6), pp.691-696.
- [8] Shimadzu. (2017). "Measuring Polyethylene (PE)-Polypropylene (PP) Blend Samples". Application news NoT153
- [9] Mingliang et al. (2015). "Use of dihydromyricetin as antioxidant for polypropylene stabilization". *J Therm Anal Calorim*, 120:1741-1747.
- [10] Nanni A. et al. (2019). "Thermal and UV aging of PP stabilized by wine seeds wastes and their extracts". *Polym Degrad Stabil*, 165, pp. 49-59.
- [11] Gregorová A. et al. (2005). "Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene". *Polym Degrad Stabil*, 89(3), pp. 553-558.
- [12] Samper M. et al. (2012). "The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene". *J Appl Polym Sci*, 129(4), pp.1707-1716.

## Κεφάλαιο 8: Έλεγχος επανεπεξεργασίας πριν και μετά την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών στο πολυμερές

### 8.1. Έλεγχος & Επανεπεξεργασία σε μονοκόχλιο εκβολέα

Με ολοκλήρωση της προετοιμασίας του compound, πραγματοποιείται η επανεπεξεργασία του στον μονοκόχλιο εκβολέα στους 190°C και 50 rpm, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 5.3.8 και η οποία διαφοροποιείται ελαφρώς ανά batch. Η διαφοροποίηση αφορά την εφαρμογή ή μη, ξήρανσης του υλικού, ενδιάμεσου των διαδοχικών κύκλων εκβολής. Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 29 ακολούθως:

Πίνακας 29. Απώλειες (%) compound κατά την επανεπεξεργασία στον μονοκόχλιο εκβολέα

Batch	Κύκλος	m <sub>ΑΡΧ</sub> [g]	m <sub>ΤΕΛ</sub> [g]	% Απώλειες
N°1	1	177	176	0.12
	2	151	148	1.90
	3	123	120	2.86
	4	95	94	0.62
	5	69	67	3.11
Batch	Κύκλος	m <sub>ΑΡΧ</sub> [g]	m <sub>ΜΕΤΑ.ΞΗΡ.</sub> [g]	% Απώλειες
N°2	1	181	176	2.73
	2	151	141	6.59
	3	116	112	2.96
	4	87	84	3.70
	5	59	57	1.96

Η σύγκριση μεταξύ των τιμών που προκύπτουν για τις %απώλειες των δύο batches δεν είναι εφικτή, καθώς δεν αφορούν τις ίδιες πειραματικές διαδικασίες. Συγκεκριμένα, οι % απώλειες ανά κύκλο για το Batch N°1 αναφέρονται σε ποσότητες υλικού στις οποίες περιλαμβάνονται σημαντικά ποσοστά υγρασίας. Η διαπίστωση αυτή επαληθεύεται από τα αποτελέσματα των υπολογισμών για το Batch N°2, το οποίο υπόκειται σε ξήρανση μετά από τον εκάστοτε κύκλο εκβολής και εμφανίζει σημαντικά μεγαλύτερες τιμές % απωλειών μάζας.

Με μία πρώτη ματιά, παρατηρείται ότι κατά τη σταδιακή υποβολή του υλικού του Batch N°2 σε όλο και περισσότερους κύκλους εκβολής, τα εξωτερικά μορφολογικά χαρακτηριστικά δεν αλλοιώνονται όπως στη περίπτωση του Batch N°1. Συμπεραίνεται έτσι ότι η αρχική υπόθεση αναφορικά με τις προβληματικές ποιοτικές ιδιότητες των υλικών προχωρημένων σταδίων επανεπεξεργασίας του Batch N°1 ήταν σωστή και πράγματι, η υποβάθμιση τους σχετιζόταν άμεσα με την κατακράτηση υγρασίας.

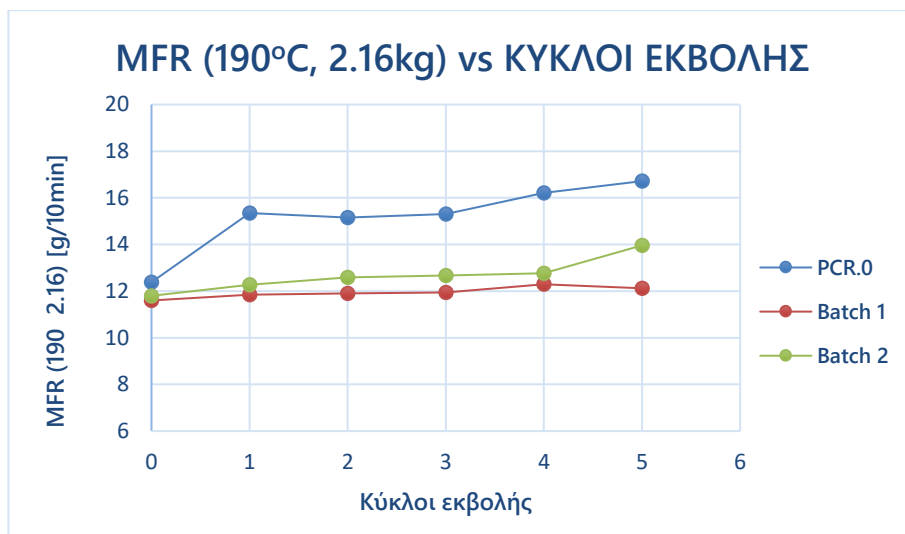


Παρά την διασφάλιση των εξωτερικών μορφολογικών χαρακτηριστικών και κατά συνέπεια, των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού, κατά τη διεξαγωγή ξηράνσεων διαμέσου των κύκλων εκβολής είναι απαραίτητο να εξεταστεί ακόμα, η παράμετρος του ρυθμού ροής τήγματος (MFR), προς προσδιορισμό του βαθμού σταθεροποίησης. Η πειραματική μέθοδος είναι αυτή που περιγράφεται στη παράγραφο 5.3.4. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων -με επανάληψη- του ρυθμού ροής τήγματος, μετά από τον εκάστοτε κύκλο εκβολής και για τα δύο batches δίνονται στον Πίνακα 30:

**Πίνακας 30. MFR μετά από κάθε κύκλο εκβολής για τα υλικά των Batch N°1 & N°2**

<b>MFR (190°C, 2.16kg) [g/10 min]</b>						
<b>A/A ΚΥΚΛΟΣ</b>	<b>BATCH N°1</b>			<b>BATCH N°2</b>		
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>MO</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>MO</b>
<b>0</b>	11.5±0.6	11.7±0.3	11.6±0.4	11.7±0.7	12.0±0.2	11.8±0.5
<b>1</b>	11.6±0.5	12.0±0.6	11.8±0.5	12.2±0.4	12.3±0.5	12.3±0.4
<b>2</b>	11.8±0.7	12.0±0.4	11.9±0.5	12.6±0.5	12.6±0.4	12.6±0.5
<b>3</b>	11.8±0.5	12.1±0.6	11.9±0.5	12.7±0.7	12.6±0.5	12.7±0.6
<b>4</b>	12.3±0.3	12.3±0.6	12.3±0.4	12.6±0.5	12.9±0.8	12.8±0.7
<b>5</b>	12.1±0.8	12.2±0.3	12.1±0.5	14.2±0.6	13.8±0.3	14.0±0.4
<b>% RSD</b>	<b>0.2</b>			<b>0.7</b>		

Σε πρώτη ανάλυση, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 30 με αυτά του Πίνακα 22, διαπιστώνεται ότι τα πρόσθετα φυσικά αντιοξειδωτικά, πράγματι έχουν σταθεροποιήσει το PCR πολυπροπυλένιο, προσφέροντάς του προστασία έναντι της οξείδωσης κατά τη θερμική καταπόνηση. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει λαμβάνοντας υπόψη της πολύ μικρή αύξηση του MFR κατά τη διεξαγωγή των διεργασιών επανεπεξεργασίας και για τα δύο batches του τελικού compound. Σε δεύτερη ανάλυση, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 30 μεταξύ τους, παρά το γεγονός ότι η σταθεροποίηση είναι αποτελεσματική και για τα δύο batches, για το υλικό του batch N°1 είναι ακόμα πιο ικανοποιητική. Συγκεκριμένα, οι επιμέρους τιμές του δείκτη ανά τους κύκλους δεν παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τον χαμηλότερο δείκτη τυπικής απόκλισης. Όλα τα παραπάνω αποτυπώνονται γραφικά στο Σχήμα 25:

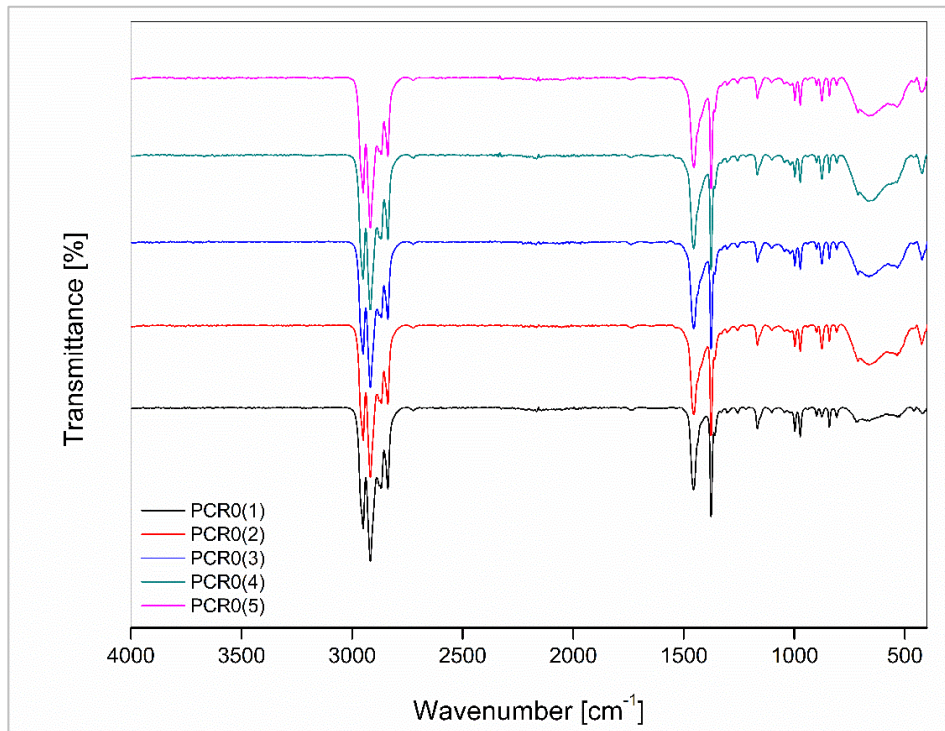


Σχήμα 25. Γραφική απεικόνιση μεταβολής του MFR συναρτήσει των κύκλων εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα για το PCR PP πριν και μετά την σταθεροποίηση

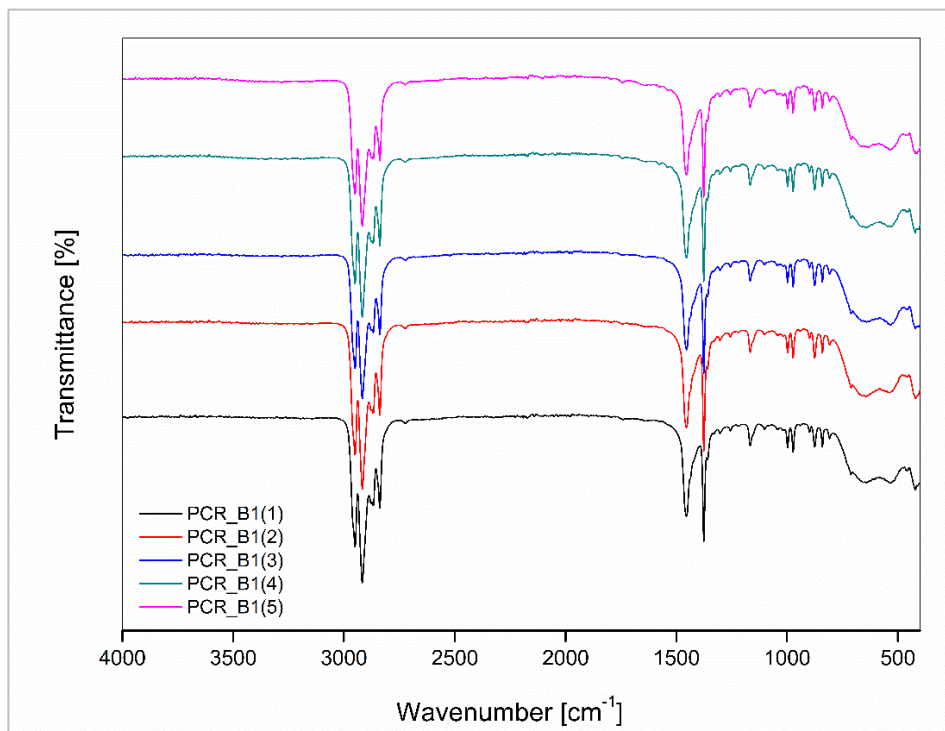
Συνοψίζοντας, το υλικό που κρίνεται ως βέλτιστο είναι αυτό του **Batch N°1**, καθώς παρά τη προβληματική φύση των εξωτερικών μορφολογικών χαρακτηριστικών, διακρίνεται από τη μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα κατά την θερμική καταπόνηση. Εξάλλου, το θέμα περί των μορφολογικών του αλλοιώσεων, διορθώνεται στην περίπτωση που μεταξύ των κύκλων εκβολής, το υλικό παραμένει για λίγο χρονικό διάστημα σε ηρεμία προς φυσική, σταδιακή απομάκρυνση της υγρασίας. Εναλλακτικά, για μεγαλύτερη ταχύτητα μπορεί να υποβληθεί σε απομάκρυνση της επιφανειακής υγρασίας με χρήση αντλίας αέρα, ώστε να αποφευχθεί η θερμική μέθοδος ξήρανσης.

Στη συνέχεια, ακολουθεί μια σειρά από περαιτέρω ποιοτικές αναλύσεις για σύγκριση μεταξύ του αρχικού, μη-σταθεροποιημένου υλικού (PCR0) και του σταθεροποιημένου υλικού, από το Batch N°1 (PCR\_B1) ανά κύκλο εκβολής στον μονοκόχλιο εκβολέα. Τα αποτελέσματα δίνονται ανά μέθοδο με τη σειρά που αυτές διεξάγονται ATR-FTIR, TGA και DSC-OOT/OIT.

Αρχικά, όσον αφορά τη **μέθοδο ATR-FTIR**, τα φάσματα που προκύπτουν για τα δύο υλικά ανά κύκλο εκβολής δίνονται στα Σχήματα 26 και 27:



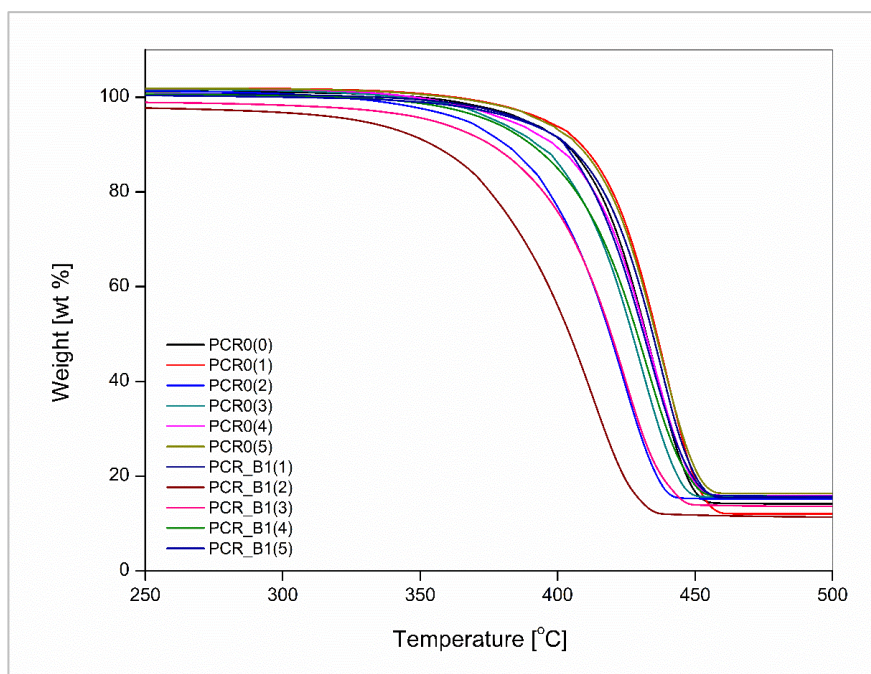
Σχήμα 26. Συγκεντρωτικό φάσμα ATR-FTIR για το PCR PP πριν την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών (PCR0) για κάθε κύκλο εκβολής στον μονοκόχλιο εκβολέα



Σχήμα 27. Συγκεντρωτικό φάσμα ATR-FTIR για το PCR PP μετά την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών (PCR\_B1) για κάθε κύκλο εκβολής στον μονοκόχλιο εκβολέα

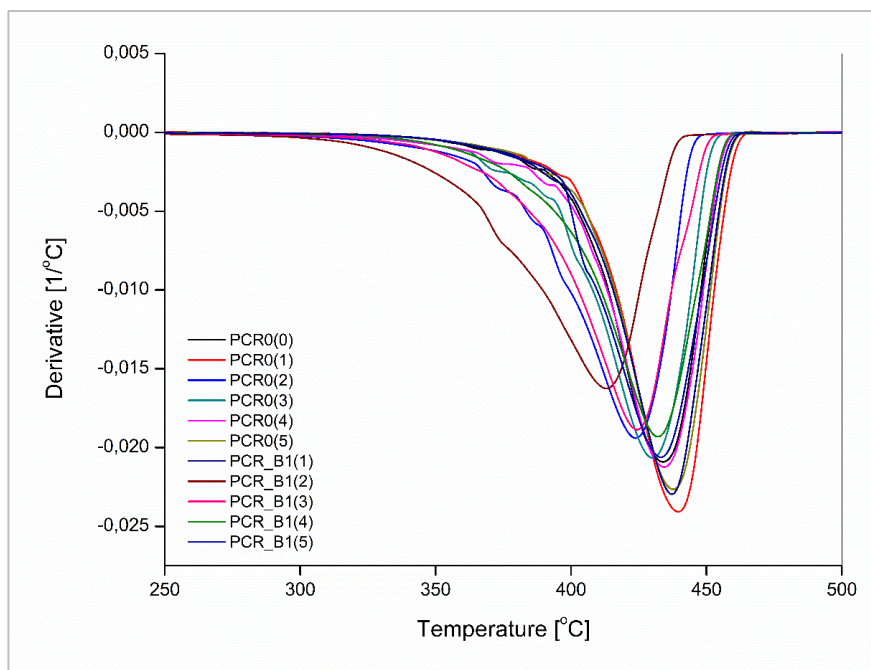
Όπως παρατηρείται, σε κανένα από τα δύο υλικά δεν παρατηρείται κάποια σημαντική μεταβολή ή αλλοίωση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά συναρτήσει του αριθμού των εκβολών. Ακόμα, δεν παρατηρούνται κορυφές που να μαρτυρούν τυχόν φαινόμενα οξείδωσης ( $C=O$ ), είτε πρόκειται για το σταθεροποιημένο υλικό, είτε για το μη-σταθεροποιημένο. Και τέλος, απουσιάζουν πλήρως, κορυφές στα  $3.400\text{ cm}^{-1}$  και  $1.620\text{ cm}^{-1}$  που θα αφορούσαν δονήσεις τάσης και κάμψης αντίστοιχα, των δεσμών  $-OH$  τυχόν προσροφημένου νερού [1]. Ωστόσο, από μια πιο γενική σκοπιά, μια διαφοροποίηση μεταξύ του μη-σταθεροποιημένου και του σταθεροποιημένου υλικού εντοπίζεται στην περιοχή κυματαριθμών μεταξύ  $800-500\text{ cm}^{-1}$ . Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι για το μη-σταθεροποιημένο υλικό υπάρχει μια κάθετη μετατόπιση της καμπύλης του φάσματος, κάτι που δεν υφίσταται στην περίπτωση του σταθεροποιημένου PCR, με τις καμπύλες όλων των κύκλων να είναι εντελώς πανομοιότυπες. Αν και η παρατήρηση αυτή χρήζει περαιτέρω διερεύνησης, είναι μια πρώτη ένδειξη της επιτυχούς σταθεροποίησης του PCR PP.

Ακολούθως, διεξάγεται η **μέθοδος TGA** και τα αποτελέσματα δίνονται συγκεντρωτικά, στον Πίνακα 31, όπως προκύπτουν για το PCR PP που υπόκεινται σε πέντε κύκλους εκβολής στον μονοκόχλιο εκβολέα, πριν και μετά την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών. Αναφορικά με το PCR PP που περιλαμβάνει φυσικά αντιοξειδωτικά, εξετάζεται αποκλειστικά το Batch N<sup>ο</sup>1, καθώς αυτό έχει διακριθεί ως το βέλτιστο.



**Σχήμα 28. Συγκεντρωτικό διάγραμμα TGA για το PCR PP πριν (PCR0) και μετά (PCR\_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών για κάθε κύκλο εκβολής στον μονοκόχλιο εκβολέα**



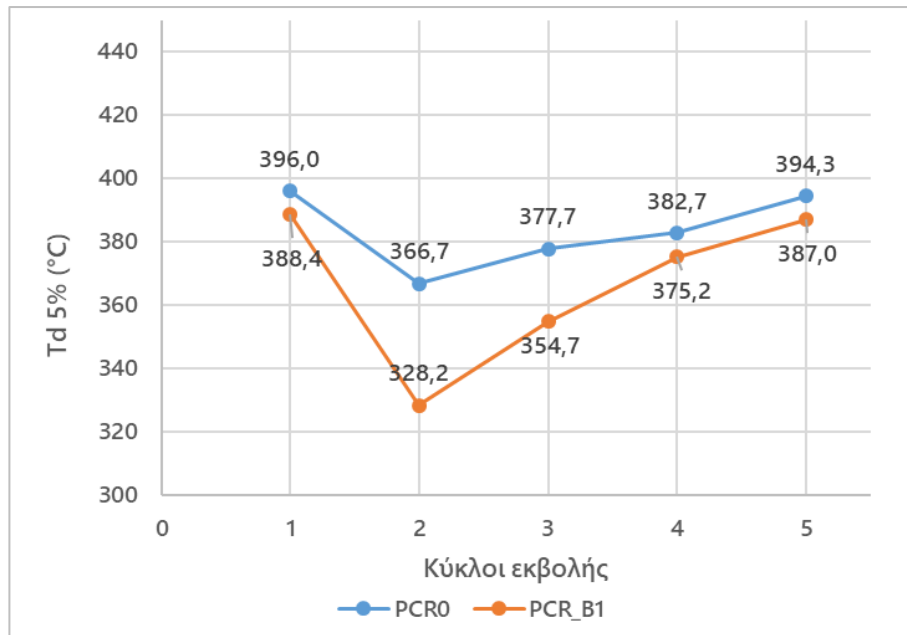


Σχήμα 29. Συγκεντρωτικό διάγραμμα DTG για το PCR PP πριν (PCR0) και μετά (PCR\_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών για κάθε κύκλο εκβολής στον μονοκόχλιο εκβολέα

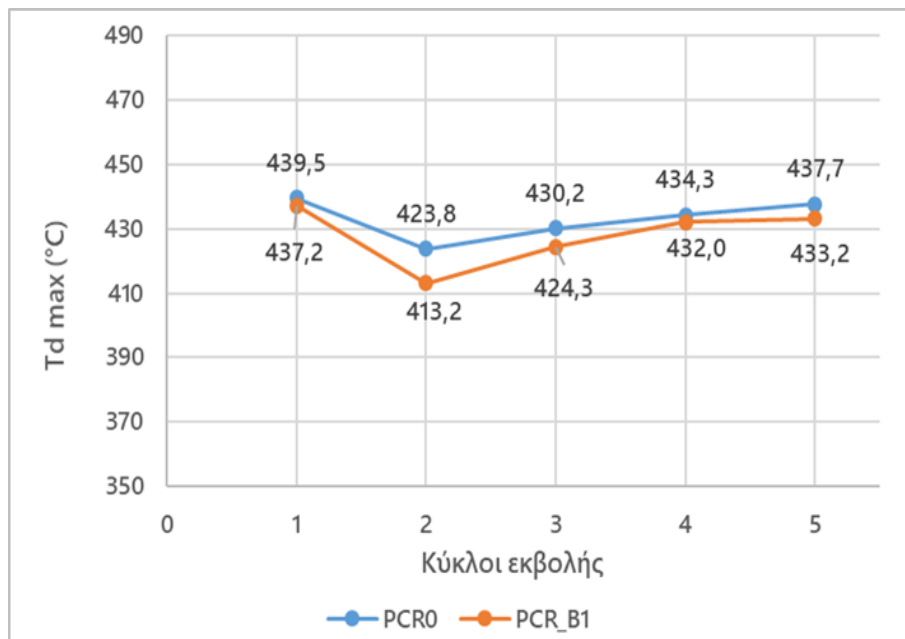
Πίνακας 31. Θερμικές ιδιότητες PCR PP από τη μέθοδο TGA για καθέναν από τους πέντε κύκλους εκβολής στον μονοκόχλιο εκβολέα, πριν και μετά την προσθήκη των φυσικών αντιοξειδωτικών

PCR(i) PP						
A/A	Td 5% [°C]		Td max [°C]		% Residue	
	PCR0	PCR_B1	PCR0	PCR_B1	PCR0	PCR_B1
1	396.0	388.4	439.5	437.2	12.0	15.4
2	366.7	328.2	423.8	413.2	15.2	11.8
3	377.7	354.7	430.2	424.3	15.5	13.7
4	382.7	375.2	434.3	432.0	15.8	15.8
5	394.3	387.0	437.7	433.2	16.3	15.8

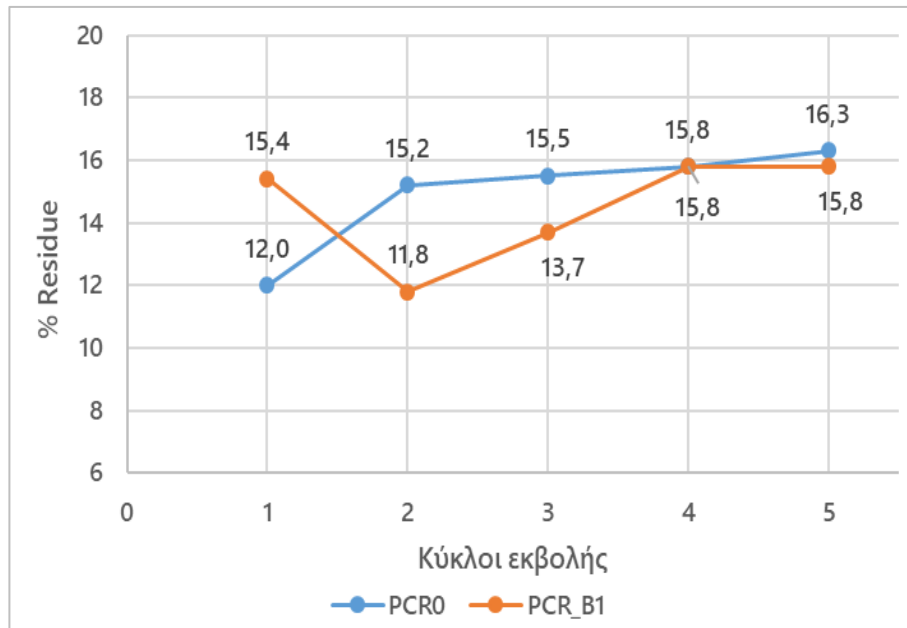
Τα αποτελέσματα του Πίνακα 31, απεικονίζονται ανά θερμική ιδιότητα στα Σχήματα 30 έως 32 προς διευκόλυνση της σύγκρισης μεταξύ των δύο υλικών.



Σχήμα 30. Διακύμανση Td5% για το PCR πριν (PCR0) και μετά (PCR\_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών συναρτήσει των κύκλων εκβολής



Σχήμα 31. Διακύμανση Tdmax για το PCR πριν (PCR0) και μετά (PCR\_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών συναρτήσει των κύκλων εκβολής

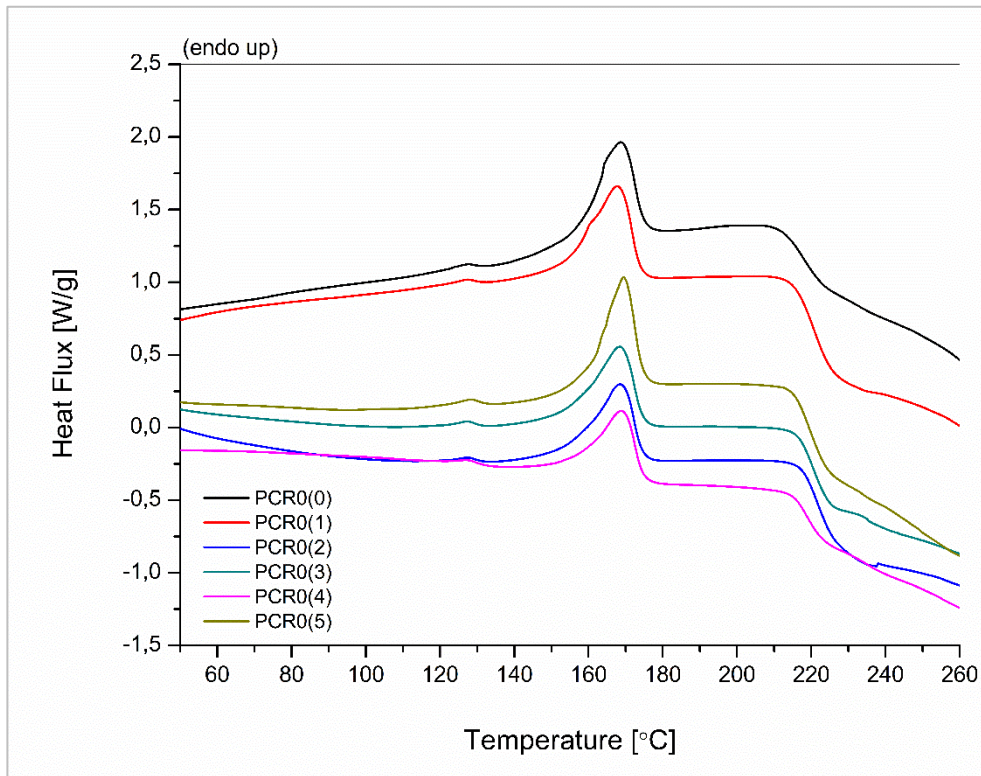


**Σχήμα 32. Διακύμανση %Residue για το PCR πριν (PCR0) και μετά (PCR\_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών συναρτήσει των κύκλων εκβολής**

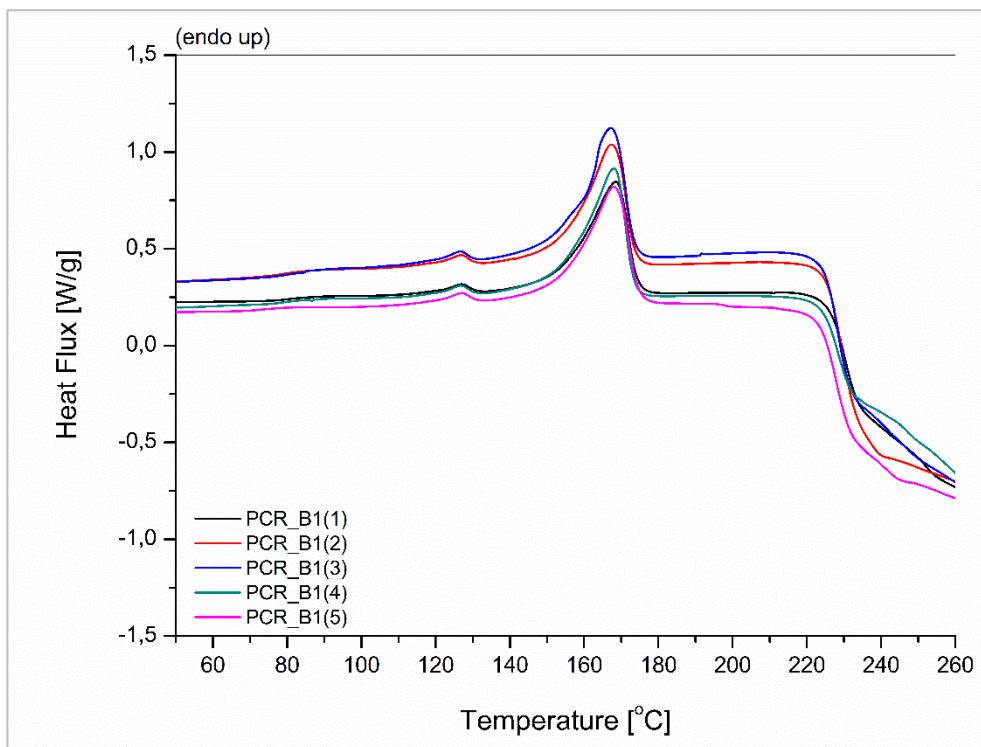
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 31, όσο και τα γραφήματα στα Σχήματα 30-32 συμπεραίνεται ότι οι θερμικές ιδιότητες έχουν **ίδια διακύμανση** ανά τους κύκλους εκβολής, είτε το υλικό είναι σταθεροποιημένο, είτε όχι. Ωστόσο, οι εξεταζόμενες θερμοκρασίες  $T_{d5\%}$  και  $T_{dmax}$  κυμαίνονται σε χαμηλότερες τιμές για το σταθεροποιημένο υλικό, γεγονός που σε πρώτη ανάλυση κρίνεται αρνητικό. Η αξιολόγηση αυτή αλλάζει όμως, λαμβάνοντας υπόψη ότι στην πραγματικότητα, το σταθεροποιημένο υλικό (PCR Batch N°1) έχει υποβληθεί σε **δύο επιπλέον κύκλους εκβολής** σε δικόχλιο εκβολέα (κατά την παραγωγή των masterbatch και compound). Αυτοί οι επιπλέον κύκλοι επέβαλαν αναμφίβολα σημαντική θερμική καταπόνηση στο υλικό, γεγονός που δικαιολογεί την εν λόγω επίδραση στις θερμικές ιδιότητες.

Τέλος, ο έλεγχος της οξειδωτικής σταθερότητας γίνεται με τις μεθόδους που αναλύονται στην παράγραφο 5.3.5. οι οποίες διεξάγονται για το υλικό πριν (PCR0) και μετά (PCR\_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών. Όλα τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ανά μέθοδο ανάλυσης, συγκεντρωτικά στα Σχήματα 33 έως 36 και δίνονται στον Πίνακα 32.

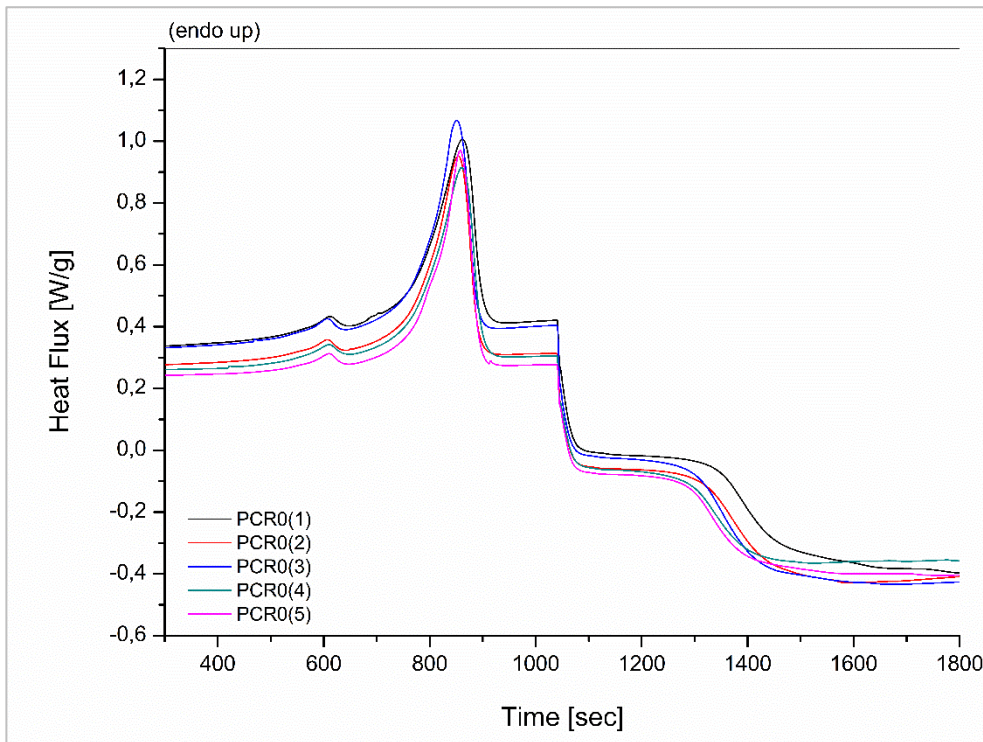




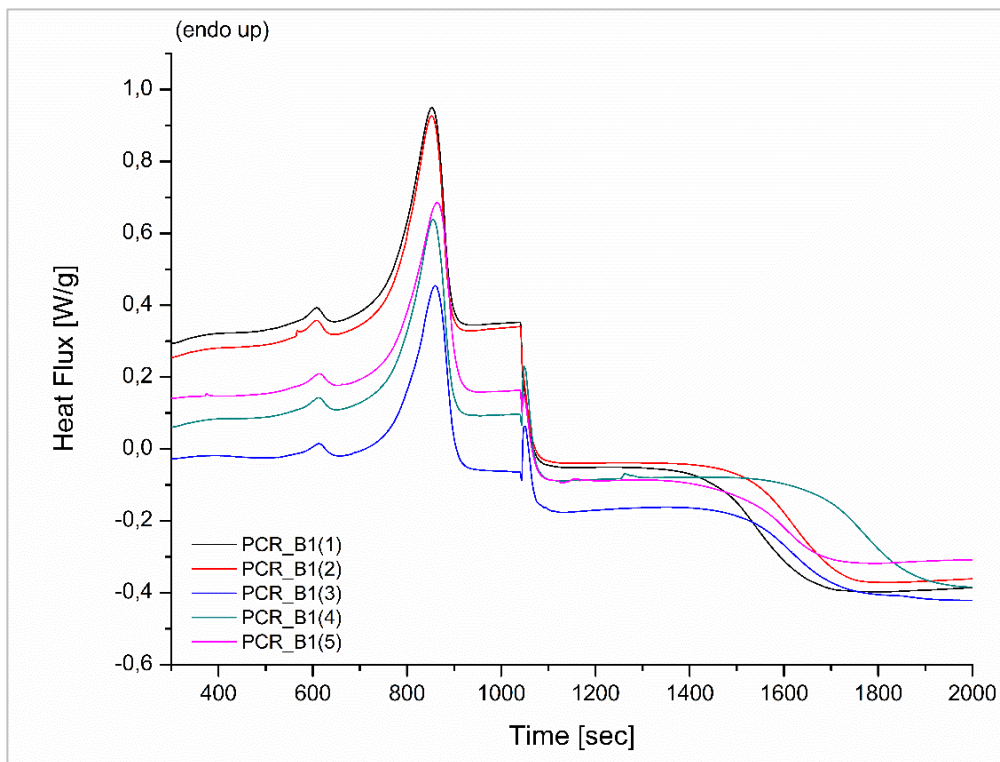
Σχήμα 33. Δείκτης OOT για το μη σταθεροποιημένο PCR (PCR0) για κάθε έναν από τους κύκλους εκβολής στους 190°C



Σχήμα 34. Δείκτης OOT για το σταθεροποιημένο PCR (PCR\_B1) για κάθε έναν από τους κύκλους εκβολής στους 190°C



Σχήμα 35. Δείκτης OIT για το μη σταθεροποιημένο PCR (PCR0) για κάθε έναν από τους κύκλους εκβολής στους 190°C

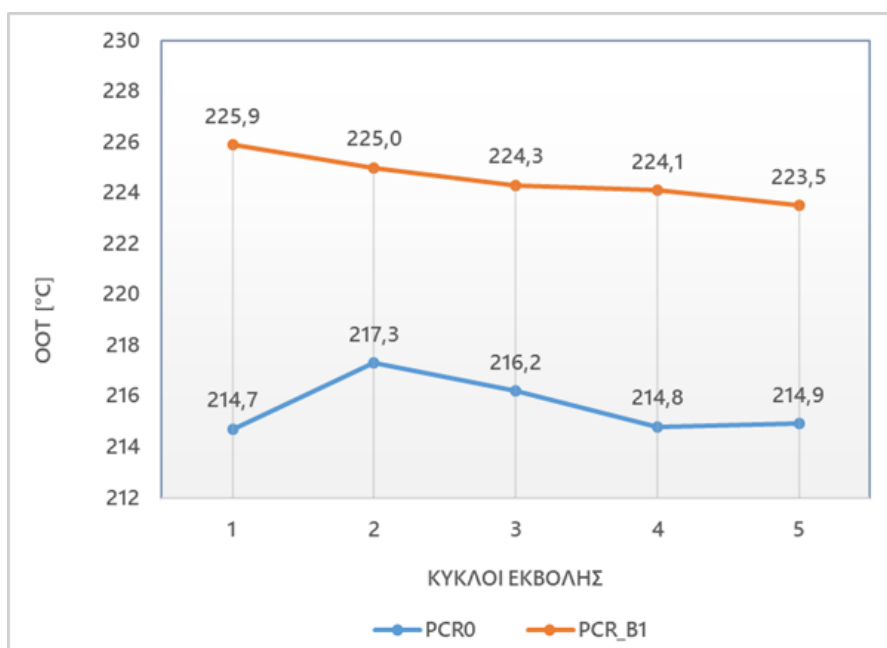


Σχήμα 36. Δείκτης OIT για το σταθεροποιημένο PCR (PCR\_B1) για κάθε έναν από τους κύκλους εκβολής στους 190°C

Πίνακας 32. Δείκτες OOT και OIT του PCR PP πριν (PCR0) και μετά (PCR\_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών για εκάστοτε κύκλο εκβολής

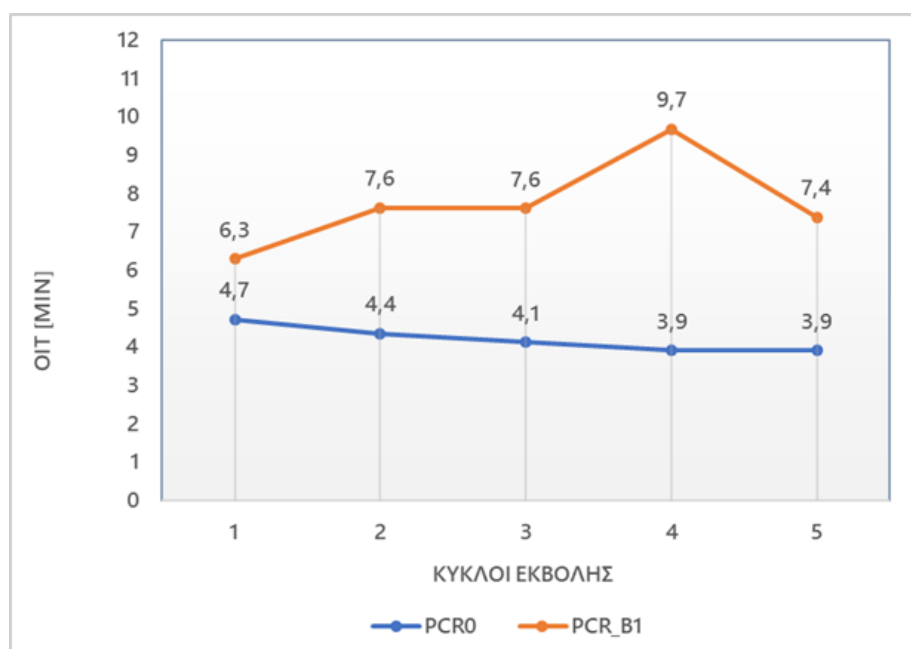
A/A	OOT [°C]		OIT* [min]	
Κύκλος	PCR0	PCR_B1	PCR0	PCR_B1
1	214.7	225.9	4.72	6.29
2	217.3	225.0	4.35	7.63
3	216.2	224.3	4.12	7.62
4	214.8	224.1	3.90	9.69
5	214.9	223.5	3.90	7.38

\*Ο δείκτης OIT αφορά τον χρόνο που μεσολαβεί από τη στιγμή που εκκινείται η παροχή οξυγόνου (έναντι του αζώτου) και άρα, ξεκινά και το ισοθερμοκρασιακό πείραμα στους 200°C (δηλαδή μετά τα 1050 sec ή 17.5 min).



Σχήμα 37. Μεταβολή του δείκτη OOT ανά κύκλο εκβολής για το του PCR PP πριν (PCR0) και μετά (PCR\_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών

Με μία πρώτη ματιά στο Σχήμα 37, συμπεραίνεται ότι σε κάθε κύκλο η παρουσία των φυσικών προσθέτων έχει επιφέρει σημαντική αύξηση στην θερμοκρασία εμφάνισης της οξειδωτικής υποβάθμισης του υλικού. Συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας OOT κυμαίνεται στους 9.0 °C. Επίσης, πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι τα φυσικά αντιοξειδωτικά, όχι μόνο αυξάνουν τον δείκτη OOT, αλλά επιτυγχάνουν και **σταθεροποίησή** του γύρω από μια μέση θερμοκρασία περίπου 224.5°C, η οποία μεταβάλλεται ελάχιστα ανά τους κύκλους εκβολής.



**Σχήμα 38. Μεταβολή του δείκτη OIT ανά κύκλο εκβολής για το του PCR PP πριν (PCR0) και μετά (PCR\_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών**

Κατά αναλογία, παρατηρώντας το Σχήμα 38, συμπεραίνεται ότι η παρουσία των φυσικών προσθέτων σε κάθε κύκλο εκβολής έχει επιφέρει σημαντική αύξηση στον χρόνο που μεσολαβεί για την εμφάνιση της οξειδωτικής υποβάθμισης υπό την επίδραση οξειδωτικού περιβάλλοντος στη σταθερή θερμοκρασία των 200°C. Συγκεκριμένα, η αύξηση του δείκτη OIT κυμαίνεται στα 3.5 min. Στην προκειμένη περίπτωση όμως, πρέπει να σημειωθεί ότι η τιμή που μετρείται για το PCR\_B1 με τέσσερις κύκλους εκβολής έχει σημαντική απόκλιση από τις υπόλοιπες. Η απόκλιση αυτή μπορεί να οφείλεται σε ανομοιογένεια ως προς την διασπορά των προσθέτων στο υλικό.

Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα κρίνονται περισσότερο θετικά, λαμβάνοντας υπόψη ότι η σύγκριση μεταξύ των PCR0 και PCR\_B1 δεν είναι ακριβώς «δίκαιη», καθώς το τελευταίο έχει υποστεί σημαντικά μεγαλύτερη θερμική καταπόνηση από το πρώτο, με δύο επιπλέον κύκλους εκβολής στον δικόχλιο εκβολέα στους 200°C. Αν και οι χρόνοι των εκβολών ήταν μικροί, η επίδραση των διεργασιών δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

Τέλος, παρά την καταπόνηση του υλικού PCR\_B1 με όλους αυτούς τους κύκλους εκβολής, τα αποτελέσματα για τους δείκτες OOT και OIT αποβαίνουν ανάλογα αυτών που απαντώνται στη βιβλιογραφία [2][3]. Έτσι, επιβεβαιώνεται για άλλη μια φορά η επίτευξη του σκοπού της εν λόγω ερευνητικής εργασίας.

## Βιβλιογραφία

- [1] Κουή Μ. et al. (2015). «Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών». Κεφάλαιο 7. Εκδόσεις Κάλλιπος. Αθήνα.
- [2] Camacho W. (2002). "Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multi-extruded recycled PP, HDPE and a blend thereof". *Polym Degrad Stabil*, 78(2), pp.385-391.
- [3] Nanni A. Messori M. (2018). "A comparative study of different winemaking by-products derived additives on oxidation stability, mechanical and thermal proprieties of polypropylene". *Polym Degrad Stabil*, 149, pp.9-18.



Η καταλληλότερη μέθοδος απομόνωσης και παραλαβής των φυσικών αντιοξειδωτικών από τα υπολείμματα του καφέ (SCR) είναι αυτή που ακολουθείται για την παραλαβή του δείγματος DKO5. Συγκεκριμένα, πρώτα πραγματοποιείται ξήρανση με αέρα και υπό κενό συνδυαστικά, έπειτα ακολουθεί συμβατική εκχύλιση με θέρμανση στους 60-70°C και υπό ανάδευση για χρόνο εκχύλισης 90 min και διαλύτη αιθανόλη:νερό σε αναλογία (70:30). Το εκχύλισμα διηθείται, εξατμίζεται και ξηραίνεται πλήρως προς παραλαβή των στερεών φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων. Η μέθοδος αυτή δίνει τις βέλτιστες τιμές, τόσο για τον δείκτη αντιοξειδωτικής δράσης IC50, όσο και για τη περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά και φλαβονοειδή και έτσι, επιλέγεται και το scale-up. Η ποσότητα των αντιοξειδωτικών που παράγεται κατά το scale-up (περίπου 4.5g συνολικά), αναλύεται με διάφορες φυσικοχημικές μεθόδους και συγκριτικά με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας, αποδεικνύεται ότι συνιστά ένα αρκετά ανταγωνιστικό προϊόν. Αναλυτικότερα, παρουσιάζει ένα IC50 = 0.055 mg/ml και οι δείκτες πολυφαινολικών συστατικών είναι TPC = 8.8 mg gal/g και TFC = 14.4 mg cat/g. Τα δεδομένα της ATR-FTIR μέτρησης διασταυρώνονται με την βιβλιογραφία, επιδεικνύοντας τις πιο χαρακτηριστικές χημικές δομές που αφορούν τα γενικά αντιοξειδωτικά συστατικά των υπολειμμάτων καφέ. Ακόμα, η μέθοδος TGA δίνει τις θερμικές ιδιότητες των προσθέτων, οι οποίες είναι  $Td_{5\%} = 192^{\circ}\text{C}$  και  $Td_{max} = 283^{\circ}\text{C}$ .

Το υλικό που επιλέγεται για σταθεροποίηση είναι το ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο (PCR), καθώς εμφανίζει την μεγαλύτερη ευαισθησία κατά την θερμομηχανική καταπόνηση κατά την επανεπεξεργασία, συγκριτικά με το υπόλειμμα παραγωγής πολυπροπυλενίου (Scrap). Στην πραγματικότητα το PCR PP συνιστά μίγμα πολυπροπυλενίου με 32% περιεκτικότητα σε γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE). Κατά τη διεξαγωγή των θερμικών μεθόδων TGA και DSC, το PCR PP παρουσιάζει παραπλήσια αποτελέσματα με αυτά του αντίστοιχου καθαρού ομοπολυμερούς (HPP), η διαφοροποίηση όμως γίνεται ξεκάθαρη με τη σύγκριση των φασμάτων ATR-FTIR των δύο υλικών. Ακόμα, το PCR παρουσιάζει την μεγαλύτερη διακύμανση στον ρυθμό ροής τήγματος (MFR) και συγκεκριμένα, με αύξηση των κύκλων εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα, αυξάνεται και η τιμή του δείκτη, υποδηλώνοντας σχάση των πολυμερικών αλυσίδων. Τέλος, με το πέρας των κύκλων, καθώς το υλικό υποβαθμίζεται λόγω θερμικής καταπόνησης, αλλά και οξείδωσης, οι δείκτες οξειδωτικής υποβάθμισης OOT και OIT αυξάνονται σημαντικά. Όλα τα παραπάνω είναι ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά για ένα υλικό το οποίο προορίζεται για έναν δεύτερο κύκλο ζωής και για αυτόν το λόγο, η σταθεροποίησή του είναι αναγκαία.

Ο σχεδιασμός της ανάμιξης των φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων με το ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο προς σταθεροποίηση, περιλαμβάνει την δημιουργία ενός masterbatch (4% περιεκτικότητα στα φυσικά αντιοξειδωτικά) και μετέπειτα την ανάμιξη του σε ποσοστό 25% με το PCR PP, προς παραγωγή ενός τελικού υλικού compound (Batch N°1 χωρίς ενδιάμεσες

ξηράνσεις και N<sup>o</sup>2 με ενδιάμεσες ξηράνσεις), όπου η περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικά είναι 1.0%. Το τελικό compound, υπόκεινται μετέπειτα, σε πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα προς προσομοίωση ενός κύκλου βιομηχανικής κλίμακας.

Το προϊόν που προκύπτει από καθέναν από τους πέντε κύκλους εξετάζεται με τις μεθόδους TGA, DSC και ATR-FTIR και συγκρίνεται με το αντίστοιχο υλικό που προκύπτει ανά κύκλο για το μη σταθεροποιημένο PCR. Η σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων για το PCR ανά κύκλο εκβολής, πριν (PCR0) και μετά (PCR\_B1) την ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών, αποδεικνύει ότι ο στόχος της παρούσας ερευνητικής εργασίας έχει επιτευχθεί. Συγκεκριμένα, ο δείκτης MFR(190°C, 2.16kg) παρουσιάζει σταθεροποίηση γύρω από μία μέση τιμή 12.0 g/10 min εκφράζοντας μια πολύ καλή σταθεροποίηση κατά την θερμομηχανική καταπόνηση. Επιπλέον, οι δείκτες OOT και OIT αυξάνονται κατά μια μέση τιμή 9°C και 3.5 min αντίστοιχα, εκφράζοντας μια επίσης πολύ ικανοποιητική προστασία κατά της ποιοτικής υποβάθμισης λόγω οξείδωσης.

Συνοψίζοντας, τα φυσικά αντιοξειδωτικά πρόσθετα από τα υπολείμματα της παραγωγής καφέ αποδεικνύονται αρκετά αποτελεσματικά, όσον αφορά την ενίσχυση, προστασία και σταθεροποίηση του πολυπροπυλενίου και μάλιστα, ανακυκλωμένου PCR, υποβαθμισμένης ποιότητας, κατά την επανεπεξεργασία με πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. Εφόσον η δράση τους είναι τόσο αποδοτική κατά την ανάτηξη-ανασταθεροποίηση ενός υποβαθμισμένου υλικού, όπως το ανακυκλωμένο PCR PP, οι δυνατότητες και προοπτικές για περαιτέρω αξιοποίησή τους στον τομέα της Τεχνολογίας Πολυμερικών υλικών είναι περισσότερες από ότι αναμένονταν εξ αρχής.



## Κεφάλαιο 10: Μελλοντική έρευνα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα και συμπεράσματα της επικείμενης εργασίας, η μελλοντική έρευνα γύρω από τη σταθεροποίηση ανακυκλωμένου πολυπροπυλενίου (PCR PP) με χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ (Spent Coffee Residue ή SCR) κρίνεται απαραίτητο να θεμελιωθεί γύρω από τις ακόλουθες προτάσεις:

- ◆ Διεύρυνση των πηγών συλλογής υπολειμματικής ύλης καφέ πχ. εναλλακτική χρήση υπολειμμάτων καψουλών από τις εσπρεσιέρες.
- ◆ Εξέταση νέων, καινοτόμων, οικολογικών μεθόδων εκχύλισης με πράσινους διαλύτες πχ. φυσικοί βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες και τεχνολογίες περαιτέρω εξοικονόμησης ενέργειας πχ. μικροκύματα (MAE).
- ◆ Εξέταση του χρόνου ζωής του νέου υλικού -ανακυκλωμένου- προϊόντος (long term stability) σε έναν δεύτερο κύκλο ζωής.
- ◆ Εξέταση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού, μετά τους πέντε κύκλους εκβολής-επανεπεξεργασίας στον μονοκόχλιο εκβολέα.
- ◆ Διεξαγωγή Ιξωδομετρίας για την εξέταση της μεταβολής του μοριακού βάρους του υλικού ανά τους κύκλους εκβολής (πριν και μετά την ενσωμάτωση των προσθέτων).
- ◆ Χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για μελέτη της διασποράς των προσθέτων στο masterbatch και κατ'επέκταση στο τελικό compound.
- ◆ Δοκιμές ανάμιξης των φυσικών αντιοξειδωτικών απευθείας με το υλικό, δίχως την παραγωγή masterbatch.
- ◆ Δοκιμές διαφόρων συνδυασμών των φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων με άλλα συνθετικά πρόσθετα πχ. Irgafos 168, προς περαιτέρω ενίσχυση των ποιοτικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος.
- ◆ Εκ νέου πειραματικός σχεδιασμός (Design of Experiment, DOE) και βελτιστοποίηση πχ. με το μοντέλο Taguchi.
- ◆ Σχεδιασμός της συνολικής σειράς διεργασιών σε κλειστό βρόγχο ώστε να εξυπηρετεί τους σκοπούς της κυκλικής οικονομίας, εμφανίζοντας το ελάχιστο περιβαλλοντικό αποτύπωμα πχ. ανακύκλωση της αιθανόλης που αξιοποιείται ως διαλύτης κατά την εκχύλιση, εναλλακτικές χρήσεις υπολείμματος καφέ που παραμένει ως ίζημα κατά τη διήθηση κα.

### A.1. Ξήρανση

Ξήρανση (drying) είναι η φυσική διεργασία που επιδιώκει την απομάκρυνση της υγρασίας, ή ακόμα και οργανικών διαλυτών από τα λεγόμενα «υγρά στερεά». [1] Γενικά, διακρίνονται τρεις κατηγορίες ξήρανσης, σύμφωνα με τις συνθήκες που επιλέγονται για την πρόσδοση της θερμότητας, αλλά και την τεχνική απομάκρυνσης των ατμών:

- A. **Συμβατική ξήρανση:** η θερμότητα προσδίδεται με απευθείας επαφή με τον θερμό αέρα και οι υδρατμοί που σχηματίζονται, απομακρύνονται επίσης, από τον αέρα.
- B. **Ξήρανση υπό κενό:** η θερμότητα προσδίδεται έμμεσα, με επαφή του υλικού με το μεταλλικό τοίχωμα ή με χρήση ακτινοβολίας και η απομάκρυνση του νερού είναι ταχύτερη στις χαμηλότερες πιέσεις.
- Γ. **Ξήρανση με κατάψυξη (ή λυοφιλίωση):** περιλαμβάνει κατάψυξη του υλικού εντός υδατόλουτρου και ακολουθεί μείωση της πίεσης για σταδιακή απομάκρυνση του σχηματιζόμενου πάγου με εξάχνωση.

Από θεωρητική σκοπιά, η ξήρανση είναι διεργασία ταυτόχρονης μεταφοράς μάζας και θερμότητας, μεταξύ στερεών υλικών και αδρανών αερίων ή κενού, κατά την οποία επιδιώκεται μείωση της περιεκτικότητας των στερεών σε υγρασία, από μία αρχική σε μία τελική τιμή. Βέβαια, όπως είναι γνωστό, το νερό και τα άλλα υγρά, μπορούν να απομακρυνθούν από τα στερεά, τόσο μηχανικά, όσο και θερμικά. Οι μηχανικές μέθοδοι είναι πιο συμφέρουσες ενεργειακά και οικονομικά και για αυτόν τον λόγο είναι προτιμότερες από τις αντίστοιχες θερμικές. Επομένως, συχνά πριν την τροφοδότηση των υλικών προς ξήρανση εντός ξηραντήρα, επιδιώκεται η απομάκρυνση όσο το δυνατό περισσότερης υγρασίας με μηχανικές μεθόδους, όπως πχ. με αέρα [1][2].

### A.1.1. Ξηραντήρας με ράφια

Ο Ξηραντήρας με ράφια είναι ο πιο δημοφιλής τύπος Ξηραντήρα. Τα αφαιρούμενα ράφια του, βρίσκονται σε ένα ενιαίο διαμέρισμα, όπου τοποθετούνται οι μεταλλικοί δίσκοι με το προς Ξήρανση υλικό. Θερμός αέρας ανακυκλοφορεί, με τη λειτουργία ενός ανεμιστήρα, πάνω και παράλληλα της επιφάνειας των ραφιών. Περίπου το 10-20% του αέρα είναι «φρέσκος» και ο υπόλοιπος είναι ανακυκλοφορούμενος στο εσωτερικό της διάταξης [2].

### A.1.2. Ξηραντήρας κενού

Εξωτερικά, ο Ξηραντήρας κενού προσομοιάζει αρκετά με τον Ξηραντήρα με ράφια. Ωστόσο, όσον αφορά τον τρόπο Ξήρανσης, ο πρώτος είναι έμμεσα θερμαινόμενος και συνεχούς λειτουργίας. Για αυτόν το λόγο, επιλέγεται συνήθως, για την Ξήρανση ακριβών και ευαίσθητων στη Θέρμανση ή στην οξείδωση υλικών. Ένα παράδειγμα τέτοιων υλικών είναι τα υπολείμματα καφέ, αφού περιλαμβάνονται αποκλειστικά από φυσικές ενώσεις. Ένας Ξηραντήρας κενού, μορφολογικά, αποτελείται από ένα θάλαμο με χαλύβδινες πλάκες ή κατασκευασμένο από χυτοσίδηρο, ο οποίος φέρει αεροστεγείς πόρτες, διασφαλίζοντας αποτελεσματική λειτουργία υπό κενό. Κοίλα ράφια από χάλυβα είναι σταθερά προσαρμοσμένα εντός του θαλάμου και συνδέονται παράλληλα με εισερχόμενους και εξερχόμενους θερμαντήρες ατμού. Οι δίσκοι με τα στερεά προς Ξήρανση, τοποθετούνται στα κοίλα ράφια. Η θερμότητα μεταφέρεται με αγωγή διαμέσου των μεταλλικών τοιχωμάτων και προσδίδεται με ακτινοβολία. Για λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες, αντί του ατμού, χρησιμοποιείται ζεστό νερό που ανακυκλοφορεί και εξασφαλίζει την πρόσδοση θερμότητας προς εξάτμιση της υγρασίας. Οι παραγόμενοι ατμοί τέλος, περνούν σε έναν συμπυκνωτή, όπου και υγροποιούνται πλήρως [1][2].



**Εικόνα 37. Τυπικός Ξηραντήρας με ράφια (αριστερά) και Ξηραντήρας κενού (δεξιά)**

## A.2. Εκχύλιση

Εκχύλιση (extraction) είναι η φυσική διεργασία διαχωρισμού που αποσκοπεί στην απομάκρυνση/ ανάκτηση ενός συστατικού, το οποίο μπορεί να βρίσκεται σε μορφή διαλύματος ή αιωρήματος, από ένα μίγμα (μήτρα) και η οποία επιτυγχάνεται με μεταφορά μάζας και συγκεκριμένα, μέσω διάχυσης. Γενικά, εμφανίζει μεγάλη χρηστικότητα, ιδίως στον κλάδο της οργανικής χημείας, ενώ αξιοποιείται τόσο στον εργαστηριακό, όσο και στον βιομηχανικό τομέα. Οι εφαρμογές της ποικίλουν και ακόμα και σήμερα, εξακολουθούν να πληθαίνουν λόγω της ασυνεχούς ανάπτυξης και διαθεσιμότητας νέων διαλυτών, της ζήτησης για όλο και αποτελεσματικότερους διαχωρισμούς, αλλά και την ανάγκη, ανά περιπτώσεις, για διαχείριση ευαίσθητων στη θέρμανση ουσιών ή ουσιών με παραπλήσια σημεία ζέσεως. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής της εκχύλισης στον βιομηχανικό χώρο, αφορά το τομέα των τροφίμων και συγκεκριμένα, τη παραγωγή καφέ, τσαγιού ή άλλων αφεψημάτων, όπου η εκχύλιση αξιοποιείται για την άντληση των επιθυμητών βιοδραστικών συστατικών [3][4].

Οι βασικότερες παράμετροι από τις οποίες εξαρτάται η αποτελεσματική διεξαγωγής μια εκχύλισης είναι η τεχνική που εφαρμόζεται και οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ενώ δευτερευόντως σημασία είναι τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των επιθυμητών συστατικών, ο χρόνος εκχύλισης, το pH και ο τύπος της μήτρας. Ωστόσο, η σημαντικότερη παράμετρος όλων είναι η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη, όπου θα μεταφερθούν τα προς ανάκτηση/απομάκρυνση συστατικά. Ως «κατάλληλος» διαλύτης πιο συγκεκριμένα, κρίνεται αυτός που πληροί κάποια κριτήρια και προϋποθέσεις, όπως:

- Υψηλή εκλεκτικότητα προς το επιθυμητό συστατικό (χωρίς να αντιδρά με αυτό).
- Μεγάλη χωρητικότητα στη διάλυση του επιθυμητού συστατικού, ώστε να ελαχιστοποιείται ο λόγος διαλύτη/ τροφοδοσίας.
- Χαμηλό ιξώδες, ώστε να μην αναπτύσσονται μεγάλες πτώσεις πίεσης στη ροή (απώλεια ενέργειας), να πραγματοποιείται γρήγορα ο διαχωρισμός των φάσεων και η μεταφορά μάζας.
- Επιφανειακή τάση που να εξισορροπεί την ευκολία διασποράς των φάσεων με τον διαχωρισμό τους.
- Μεγάλη διαφορά πυκνότητας με τη φέρουσα υγρή φάση, δίχως την τάση σχηματισμού στρώματος αφρού στη διεπιφάνεια.
- Μη διαβρωτικός, μη τοξικός, μη εύφλεκτος και εν γένει αδρανής, ώστε να είναι πρωτίστως ακίνδυνος, αλλά να επιτρέπει επίσης, να χρησιμοποιηθούν σκεύη/ εξοπλισμός από συνήθη και φθηνά υλικά, δίχως αυστηρές απαιτήσεις.
- Χαμηλή πτητικότητα, ώστε να αποφεύγεται η απώλεια λόγω εξάτμισης κατά την εκχύλιση, αλλά και την αναγέννησή του.
- Φθηνός και εμπορικά διαθέσιμος.
- Εύκολη απομάκρυνση από το εκχύλισμα.
- Φιλικός προς το περιβάλλον κατά την απόρριψη.

Όλα τα παραπάνω πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη κατά τον σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση μιας διεργασίας εκχύλισης. Σε κάθε περίπτωση, σκοπός είναι η διασφάλιση μιας ικανοποιητικής επαναληψιμότητας, στον ελάχιστο δυνατό χρόνο εκχύλισης και με την ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας και αντιδραστηρίων, προς εξυπηρέτηση των αρχών της Πράσινης Χημείας [1][3][5].

### A.2.1. Συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης

Οι **Συμβατικές Μέθοδοι** συγκροτούνται από τις εκχυλίσεις, κατά τις οποίες η απομάκρυνση ή η ανάκτηση του επιθυμητού συστατικού πραγματοποιείται δια της επαφής, με αξιοποίηση κατάλληλου διαλύτη. Οι δύο φάσεις (αρχικού μίγματος και ειδικού διαλύτη) πρέπει να είναι πάντοτε μη-αναμίξιμες και διακριτές μεταξύ τους. Το πρωτογενές μίγμα μπορεί να είναι είτε στερεό, είτε υγρό, φυσικό υλικό ή ακόμα και ακατέργαστο προϊόν μιας χημικής αντίδρασης. Κατά κύριο λόγο, μια συμβατική εκχύλιση γίνεται μεταξύ υγρού-υγρού, αλλά συχνά απαντάται εξίσου η εκχύλιση στερεού-υγρού, που έχει ως στόχο την ανάκτηση ενός συστατικού από κάποιο στερεό μίγμα, μέσω επαφής αυτού με υγρό διαλύτη, στον οποίο μεταφέρεται και πάλι εντέλει, το επιθυμητό συστατικό [1][3].

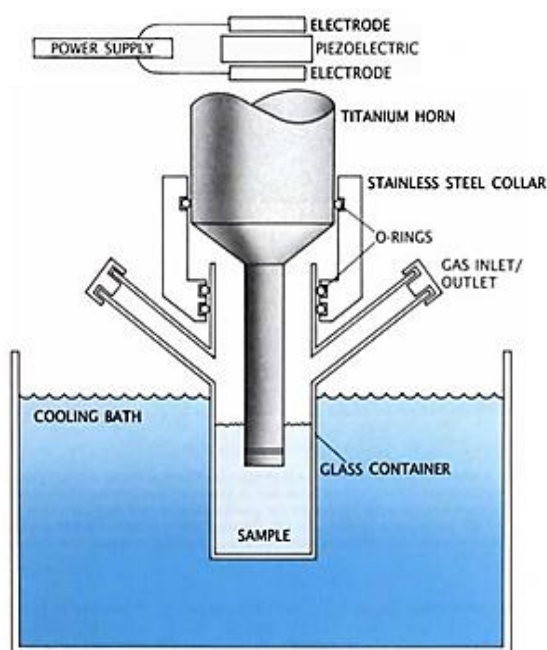
Στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας, μία συμβατική μέθοδος εκχύλισης που αξιοποιείται είναι αυτή μεταξύ **στερεού-υγρού**, με στόχο την ανάκτηση των βιοδραστικών, πολυφαινολικών συστατικών από τα υπολείμματα του καφέ (SCR). Ειδικότερα για τα πολυφαινολικά συστατικά, η εύρεση κατάλληλου διαλύτη για την αποτελεσματική εκχύλισή τους από τα υπολείμματα καφέ, δεν είναι απλή υπόθεση. Βιβλιογραφικά έχει επιβεβαιωθεί ότι το νερό ως διαλύτης, δεν αποτελεί ιδανική επιλογή και αντ' αυτού, προτιμώνται οι οργανικοί διαλύτες, όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη, η ακετόνη κα. με το μίγμα αιθανόλης-νερού να συνιστά την βέλτιστη επιλογή μεταξύ όλων. Ειδικά για το μίγμα αιθανόλης-νερού είναι ικανό να εκχυλίσει ευρύτερο φάσμα πολυφαινολικών ενώσεων και το γεγονός αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο, στην παρουσία της υγρής αιθανόλης, η οποία σε σύγκριση με το νερό, εμφανίζει μεγαλύτερη έλξη με τις μη-πολικές, φυσικές ενώσεις. Η παρουσία του νερού ωστόσο, καθιστά τον τελικό διαλύτη πιο φιλικό προς το περιβάλλον, αλλά και πιο οικονομικό [6][7].

### A.2.2. Μη συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης

Οι μη-συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης είναι εναλλακτικές και ως επί το πλείστο φιλικές προς το περιβάλλον τεχνικές, οι οποίες υπερτερούν των συμβατικών σε πολλά σημεία. Συγκεκριμένα, πρόκειται για εκχυλίσεις που πραγματοποιούνται σε μικρότερους χρόνους και κατά τις οποίες δεν εγκυμονεί ο κίνδυνος υποβάθμισης ή καταστροφής των προς ανάκτηση, επιθυμητών συστατικών. Ακόμα, οι μη-συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης είναι στην πλειοψηφία τους, πιο συμφέρουσες οικονομικά, καθώς για την διεξαγωγή τους δεν επιλέγονται οι εμπορικοί οργανικοί διαλύτες, όπως πχ. η αιθανόλη. Εναλλακτικά, οι διαλύτες που επιλέγονται συνήθως είναι οι λεγόμενοι «πράσινοι διαλύτες», πιο φιλικό προς το περιβάλλον και με χαμηλότερο κόστος, όπως το νερό, τα ιοντικά υγρά, τα υποκρίσιμα ή

υπερκρίσιμα ρευστά κ.α. Επιπλέον, οι μη-συμβατικές μέθοδοι μπορεί να είναι ταυτοχρόνως, υποβοηθούμενες από ένζυμα, μικροκύματα, υπερήχους, παλμικά ηλεκτρικά πεδία (pulse electric fields PEF) και άλλες νέες τεχνολογίες που διευκολύνουν την επίτευξη του επιθυμητού σκοπού με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα [8].

Στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας, μία μη-συμβατική μέθοδος εκχύλισης που αξιοποιείται είναι η εκχύλιση **υποβοηθούμενη από υπερήχους**. Η εκχύλιση υπερήχων (Ultrasound extraction ή UE) είναι μια από τις πιο απλές και γρήγορες μη-συμβατικές μεθόδους, που λαμβάνει χώρα σε ειδικά προσαρμοσμένο, λουτρό υπερήχων, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 38**. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι θεμελιωμένη στο φαινόμενο της σπηλαίωσης. Αναλυτικότερα, οι υπέρηχοι είναι μηχανικά ηχητικά κύματα, τα οποία εκπέμπουν σε συχνότητα 20 kHz - 100 MHz και για την διάδοσή τους απαιτούν ένα μέσο, στο οποίο σχηματίζουν τα λεγόμενα «πυκνώματα» και «αραιώματα» (κύκλους συμπίεσης και εκτόνωσης, αντιστοίχως). Μέσω αυτών σηματοδοτείται το φαινόμενο παραγωγής, ανάπτυξης και εκτόνωσης φυσαλίδων, γνωστό και ως «σπηλαίωση». Η σπηλαίωση υπερήχων παρατηρείται αποκλειστικά σε υλικά που περικλείουν υγρά στο εσωτερικό τους ή περιβάλλονται από ένα υγρό μέσο. Με την διάδοση των υπερήχων και την εξέλιξη της σπηλαίωσης, έως την εσωτερική κατάρρευση των φυσαλίδων, πραγματοποιείται μια σειρά διασωματιδιακών συγκρούσεων που ταυτόχρονα, αυξάνει την επαφή του διαλύτη με την επιφάνεια των συστατικών-στόχων, αλλά και την διείσδυσή του στη μήτρα. Έτσι, διευκολύνεται η μεταφορά μάζας, αυξάνοντας τον ρυθμό διάχυσης των εκχυλιζόμενων συστατικών στο διαλύτη, δίχως απαίτηση υψηλών θερμοκρασιών, αλλά και σε μειωμένους χρόνους εκχύλισης, συγκριτικά με αυτούς των συμβατικών μεθόδων [9-11].



**Εικόνα 38. Διάταξη συσκευής εκχύλισης υπερήχων (Ultrasonic bath) [12]**



Οι βασικοί παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η αποτελεσματικότητα μιας εκχύλισης υπερήχων -πέρα από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του συστήματος υπερήχων- είναι η ισχύς και η συχνότητα των υπερήχων, οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ο χρόνος εκχύλισης, η φύση και ο όγκος του διαλύτη και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του δείγματος, όπως η περιεκτικότητα σε υγρασία, η κοκκομετρία, οι ρεολογικές ιδιότητες και η κινητικότητα των μορίων του [9][10].

### A.3. Εξάτμιση

Εξάτμιση (evaporation) είναι η φυσική διεργασία που επιδιώκει την απομάκρυνση μέσω ατμοποίησης ενός πτητικού συστατικού από ένα υγρό διάλυμα ή μίγμα. Μετά το πέρας της διεργασίας και την απομόνωση του πτητικού συστατικού, προκύπτει ένα συμπυκνωμένο προϊόν των μη-πτητικών συστατικών. Σε κάποιες περιπτώσεις βέβαια, το προϊόν είναι το ίδιο το απομακρυνόμενο συστατικό, όπως πχ. κατά την αφαλάτωση του θαλασσινού νερού.

Στην πράξη, για την διεξαγωγή μιας διεργασίας εξάτμισης αξιοποιούνται οι διατάξεις γνωστές ως «εξατμιστήρες». Αναφορικά με τους τύπους εξατμιστήρων που εντοπίζονται στην αγορά, η βασική κατηγοριοποίησή τους γίνεται σύμφωνα με την χρονική διάρκεια παραμονής του εξεταζόμενου προϊόντος σε αυτούς. Διακρίνονται έτσι, σε εξατμιστήρες μακρού και σύντομου χρόνου παραμονής, ενώ και οι δύο τύποι χωρίζονται περαιτέρω σε επιμέρους υποκατηγορίες.

Ένας αρκετά δημοφιλής τύπος εξατμιστήρα είναι ο φυγοκεντρικός ή περιστροφικός (rotary evaporator). Ένας περιστροφικός εξατμιστήρας αποτελείται από μια κοίλη επιφάνεια, όπου τροφοδοτείται το προς εξάτμιση υγρό και η οποία θερμαίνεται εσωτερικά με ατμό, ενώ περιστρέφεται με υψηλή ταχύτητα. Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνονται μικροί χρόνοι παραμονής και υψηλός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας. Συχνά, ο εξατμιστήρας αυτός λειτουργεί σε συνδυασμό με μια αντλία πίεσης, προς επιβολή κενού ή γενικά, χαμηλότερων της ατμοσφαιρικής πιέσεων, γεγονός που μειώνει την θερμοκρασία βρασμού ( $T_{boil}$ ) των συστατικών και κατά συνέπεια, επιταχύνει τον ρυθμό εξάτμισής τους. Έτσι, πλεονεκτεί σημαντικά έναντι των λοιπών εξατμιστήρων, προσφέροντας την πλέον ασφαλή επιλογή για εξάτμιση και συμπύκνωση ακόμα και των πιο ευαίσθητων στη θέρμανση προϊόντων [1][2].



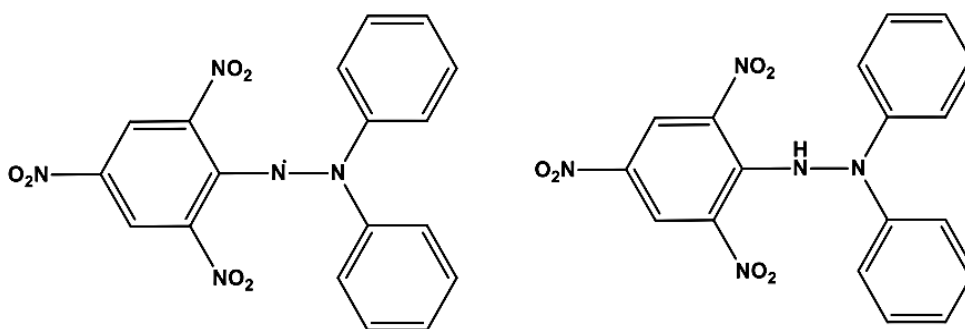
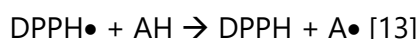
Εικόνα 39. Τυπική διάταξη περιστροφικού εξατμιστήρα συνδεδεμένη με αντλία πίεσης/κενού



## A.4. Τεχνικές ποιοτικής ανάλυσης αντιοξειδωτικών ενώσεων

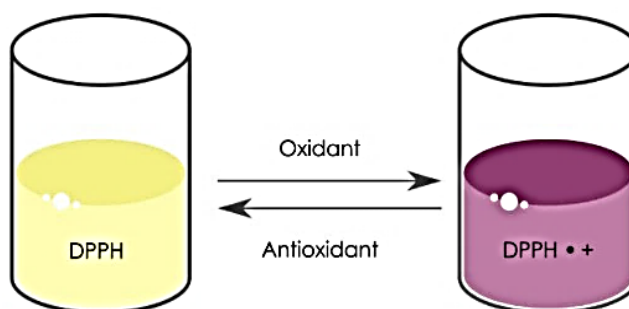
### A.4.1. Αντιοξειδωτική δράση με DPPH

Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής ικανότητας με αξιοποίηση DPPH είναι μια *in vitro* δοκιμασία που βασίζεται στην αντίδραση της ρίζας της ένωσης 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζίδιο (2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl radical ή DPPH•) με δότες υδρογόνου (H<sup>+</sup>) προς παραγωγή ενός σταθερού προϊόντος. Αναπαριστώντας την ελεύθερη ρίζα ως DPPH• και το μόριο-δότη ως AH (Εικόνα 40), η κύρια αντίδραση μπορεί να αναπαρασταθεί ως:



Εικόνα 40. Η ελεύθερη ρίζα του DPPH• (αριστερά) και η ανηγμένη του μορφή DPPH (δεξιά)

Με άλλα λόγια, οι αντιοξειδωτικές ενώσεις αντιδρούν με την ελεύθερη ρίζα DPPH• δίνοντας την ουδέτερη ένωση 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζίνη (DPPH). Η ρίζα αυτή έχει μέγιστη UV απορρόφηση στα 515 nm και η μείωση της απορρόφησης παρουσία αντιοξειδωτικών είναι αυτή που χρησιμοποιείται πρακτικά για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας του εξεταζόμενου δείγματος. Σε περίπτωση αντίδρασης σε μεγάλο ποσοστό, η αλλαγή είναι ορατή ακόμα και με γυμνό μάτι, καθώς το διάλυμα που περιέχει την ρίζα, με την προσθήκη των αντιοξειδωτικών ενώσεων αποχρωματίζεται άμεσα και μετατρέπεται από ιώδες, σε αχνό κίτρινο (Εικόνα 41) [14].



Εικόνα 41. Αποχρωματισμός διαλύματος DPPH• με την προσθήκη αντιοξειδωτικών ενώσεων

Ο χαρακτηρισμός με DPPH μπορεί να εφαρμοστεί είτε ως δυναμική, είτε ως στατική δοκιμασία. Κατά την δυναμική, μετρείται ο **ρυθμός** μείωσης της συγκέντρωσης της ρίζας DPPH• στο διάλυμα, μετά τη προσθήκη των αντιοξειδωτικών, ενώ στη στατική, προσδιορίζεται η **ποσότητα** της ρίζας DPPH• που δεσμεύεται από το εξεταζόμενο δείγμα. Επίσης, στην στατική μέθοδο, η αντιοξειδωτική ικανότητα εκφράζεται ως συγκέντρωση του απαιτούμενου αντιοξειδωτικού προς μείωση της συγκέντρωσης της ρίζας στο ήμισυ και ο δείκτης αυτής της συγκέντρωσης συμβολίζεται ως IC50. Όσο μικρότερη είναι η τιμή IC50, τόσο πιο αποτελεσματική είναι η αντιοξειδωτική δράση της εξεταζόμενης ένωσης. Ο δείκτης προκύπτει πειραματικά, σύμφωνα με την ακόλουθη **μεθοδολογία** και τους τύπους της βιβλιογραφίας:

Αρχικά, από τις μετρούμενες απορροφήσεις ( $A_{obs}$ ) των δειγμάτων, αφαιρείται αυτή των τυφλών ( $A_{blank}$ ):

$$A = A_{obs} - A_{blank}$$

Έπειτα, το ποσοστό αναστολής υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση για κάθε αραίωση του εκάστοτε φαινολικού ανάλογου:

$$\% \text{ Inhibition} = \frac{A_{DPPH/\delta\tau\eta\varsigma} - A_{extract}}{A_{DPPH/\delta\tau\eta\varsigma}} \times 100\%$$

όπου  $A_{DPPH/\delta\tau\eta\varsigma}$ : η απορρόφηση για μηδενική περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικά.

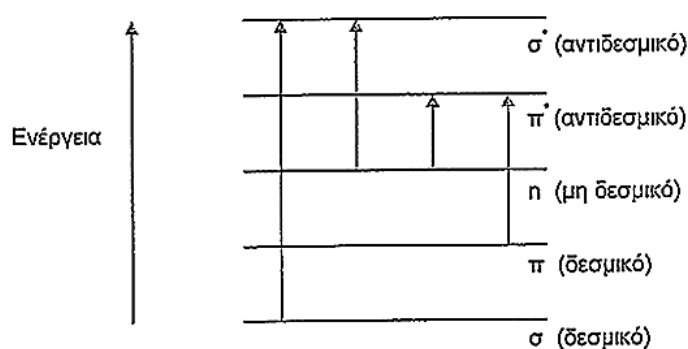
Τέλος, το IC50 υπολογίζεται από την γραμμική προσαρμογή των δεδομένων των συγκεντρώσεων και του ποσοστού αναστολής με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (%Inhibition =  $a \cdot C + b$ ):

$$IC50 = \frac{50\% - b}{a}$$

Η στατική μέθοδος απαντάται συχνότερα στην βιβλιογραφία [13][14].

#### A.4.2. Φασματομετρία Υπεριώδους – Ορατού (UV-Vis)

Η φασματομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), όπως όλες οι φασματομετρικές μέθοδοι, βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη και πιο συγκεκριμένα, στην απορρόφηση της ακτινοβολίας για τα μήκη κύματος του υπεριώδους (100-400 nm) και του ορατού φωτός (400-700 nm) από τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας. Τα μόρια αυτά υφίστανται ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, δηλαδή τα ηλεκτρόνια δεσμικών και μη-δεσμικών τροχιακών χαμηλής ενέργειας ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$  αντίστοιχα) μεταπηδούν σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες, με απορρόφηση φωτονίων στα προαναφερθέντα μήκη κύματος [15].



**Εικόνα 42. Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις από μοριακά τροχιακά ( $\sigma$ ,  $\pi$ ) ή μη δεσμικά ( $n$ ) τροχιακά χαμηλής ενέργειας σε αντιδεσμικά ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ) υψηλότερης ενέργειας [15]**

Ειδικότερα, όταν ένα συζυγιακό μόριο εκτεθεί σε ακτινοβολία, τότε λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και ένα ηλεκτρόνιο του μεταβαίνει από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest occupied molecular orbital ή HOMO) σε ένα χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest unoccupied molecular orbital ή LUMO). Όσο μεγαλύτερη είναι η έκταση συζυγίας, τόσο μικρότερη είναι η απαιτούμενη ενέργεια και τόσο μεγαλύτερο το μήκος κύματος που καταγράφεται. Αυτή η απορρόφηση ενέργειας είναι που ανιχνεύεται από το όργανο και η οποία απεικονίζεται τέλος, στα γραφήματα απορρόφησης (A) συναρτήσει του μήκους κύματος, προς περαιτέρω ανάλυση.

Πρακτικά, για την εφαρμογή της μεθόδου προτιμάται η ακτινοβολία στα μήκη κύματος 190-400 nm (εγγύς υπεριώδες) και 400-800 nm (ορατό) και όχι στα μήκη 100-190 nm (άπω υπεριώδες) στα οποία απορροφά τόσο ο ατμοσφαιρικός αέρας, όσο και ο χαλαζίας, δηλαδή το υλικό από το οποίο συνίστανται οι κυψελίδες στις οποίες τοποθετείται το υγρό δείγμα κατά την μέτρηση.

Εκτός από υγρά διαλύματα, με την φασματομετρία UV-Vis αναλύονται εξίσου, αέρια και στερεά δείγματα, εφόσον ο ανιχνευτής UV-Vis συνδέεται ή αποτελεί μέρος συστήματος αέριας χρωματογραφίας (GC), είτε αξιοποιείται για στερεά με καλή ομοιογένεια και μορφολογικά χαρακτηριστικά λεπτής ταινίας (film), αντίστοιχα.

Γενικά, πρόκειται για μια απλή, γρήγορη και οικονομική μέθοδο, η οποία όμως περιορίζεται στη διεξαγωγή ποσοτικών προσδιορισμών, αφού τα αντίστοιχα φάσματα δίνουν πληροφορίες μόνο για ορισμένες ομάδες ατόμων μέσα στο μόριο (πχ. φαινολικά, φλαβονοειδή) και δεν χαρακτηρίζουν το μόριο ως σύνολο. Με άλλα λόγια, η κύρια αδυναμία της μεθόδου έγκειται στην χαμηλή εκλεκτικότητα όσον αφορά τα μίγματα πολλών βιοδραστικών συστατικών ενώσεων [5][15].

Σε θεωρητικό επίπεδο, το μετρούμενο μέγεθος κατά τη φασματομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) είναι η διαπερατότητα  $T$  (Transmittance), η οποία ορίζεται ως:

$$T = I / I_0, (T \leq 1)$$

όπου  $I_0$ : η αρχική ένταση της ακτινοβολίας

$I$ : η ένταση της ακτινοβολίας μετά την απορρόφηση από το δείγμα.

Η διαπερατότητα ( $T$ ) συνδέεται με την απορρόφηση (Absorbance) με τη σχέση:

$$A = -\log(T) = \log \frac{1}{T}$$

Η συγκέντρωση ενός στοιχείου σε διάλυμα προσδιορίζεται μέσω της απορρόφησής του σε συγκεκριμένο μήκος κύματος και δίνεται από τον νόμο των Lambert-Beer:

$$A = \log \frac{1}{T} = \epsilon \times b \times c$$

όπου  $b$ : μήκος κυψελίδας

$\epsilon$ : γραμμομοριακός συντελεστής απορροφητικότητας

$c$ : συγκέντρωση

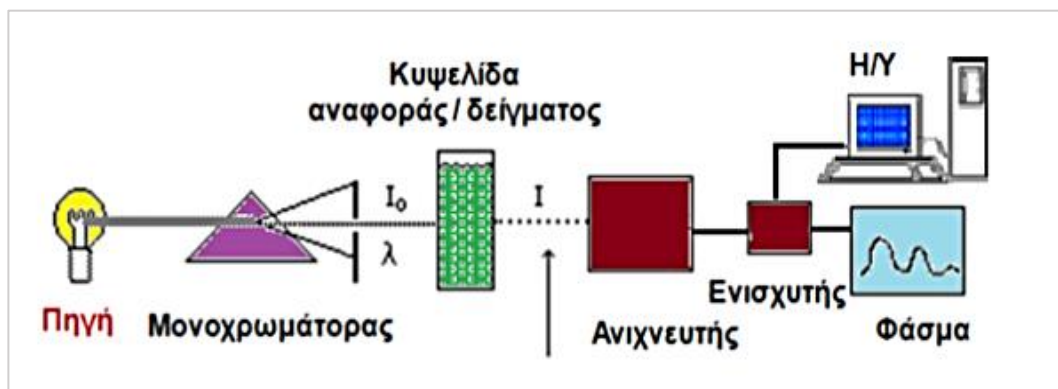
Ο γραμμομοριακός συντελεστής απορροφητικότητας ( $\epsilon$ ) είναι μια φυσική σταθερά, χαρακτηριστική για κάθε ένωση και ορίζεται τυπικά, από ακόλουθη εξίσωση:

$$\epsilon = \frac{A}{c \times l}$$

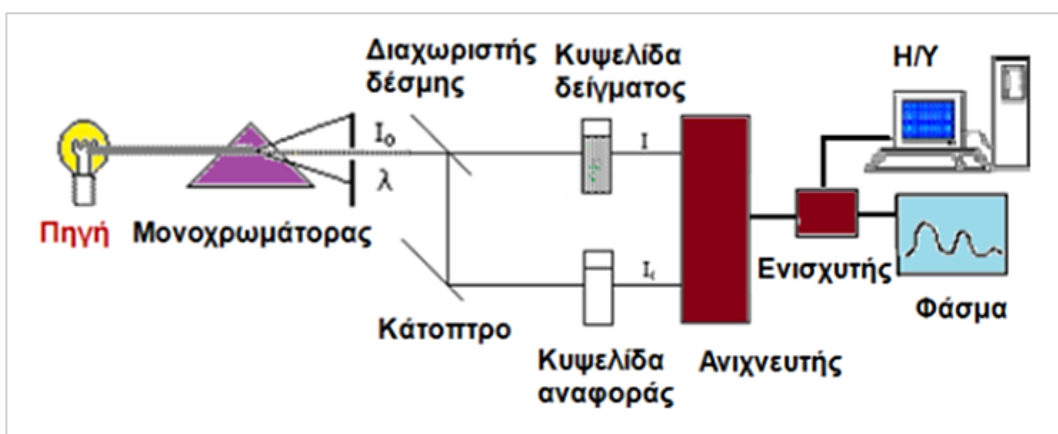
όπου  $c$ : συγκέντρωση [mol/L]

$l$ : το μήκος της διαδρομής του δείγματος [cm]

Εργαστηριακά, για τις φασματοσκοπικές μετρήσεις στο υπεριώδες (UV) επιλέγεται ως πηγή ακτινοβολίας μια λυχνία υδρογόνου ή δευτερίου και για το ορατό (Vis), ένας λαμπτήρας βολφραμίου, αντίστοιχα. Τα φασματόμετρα UV-Vis διακρίνονται σε απλής (Εικόνα 43) ή διπλής δέσμης (Εικόνα 44). Τα τελευταία αποτελούνται επιπλέον από μία κυψελίδα αναφοράς, ενώ σε κάθε περίπτωση πραγματοποιείται η χρήση μονοχρωμάτορα, που στοχεύει στην απομόνωση της ακτινοβολίας στα επιθυμητά μήκη κύματος. Το σύνηθες όριο ανίχνευσης για μία φασματομετρία UV-Vis είναι 0.1 ppm και η μέθοδος έχει ακρίβεια περίπου 2-5% [5][15].



Εικόνα 43. Φασματοόμετρο UV-Vis απλής δέσμης



Εικόνα 44. Φασματοόμετρο UV-Vis διπλής δέσμης

## Βιβλιογραφία

- [1] Κροκίδα Μ. Μιχαηλίδης Π. (2015). «Σχεδιασμός Φυσικών Διεργασιών». Εκδόσεις Κάλλιπος, Σελ. 35
- [2] Κροκίδα Μ. Μαρούλης Ζ. Μαρίνος - Κουρής Δ. (2003). «Σχεδιασμός Θερμικών Διεργασιών». Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα. Σελ. 167.
- [3] Γεντεκάκης Ι. (2010). «Φυσικές διεργασίες. Ανάλυση & Σχεδιασμός». Εκδόσεις Κλειδάριθμος. Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά. Σελ. 250-254.
- [4] Yoo D. E. et al. (2018). "Deep eutectic solvent-based valorization of spent coffee grounds". *Food Chem.* 255, p.357-364.
- [5] Ivanović, M. et al. (2020). "Innovative Extraction Techniques Using Deep Eutectic Solvents and Analytical Methods for the Isolation and Characterization of Natural Bioactive Compounds from Plant Material". *Plants*, 9(11), p.1428
- [6] Silva M. et al. (2020). "Obtaining Bioactive Compounds from the Coffee Husk (*Coffea arabica* L.) Using Different Extraction Methods". *Molecules*, 26(1), p.46.
- [7] Panusa A. et al. (2013). "Recovery of Natural Antioxidants from Spent Coffee Grounds". *J Agri Food Chem*, 61(17), p.4162-4168.
- [8] Roselló-Soto E. et al. (2015). "Application of Non-conventional Extraction Methods: Toward a Sustainable and Green Production of Valuable Compounds from Mushrooms". *Food Eng Rev*, 8(2), p.214-234.
- [9] Panzella L. et al. (2020). "Bioactive Phenolic Compounds From Agri-Food Wastes: An Update on Green and Sustainable Extraction Methodologies". *Front Nutri*, 7.
- [10] Corbin C. et al. (2015). "Development and validation of an efficient ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from flax (*Linum usitatissimum* L.) seeds". *Ultrason Sonochem*, 26, p.176-185.
- [11] Yang Y. et al. (2008). "Ultrasound-assisted extraction of rutin and quercetin from *Euonymus alatus* (Thunb.) Sieb". *Ultrason Sonochem*, 15(4), p.308-313.
- [12] Suslick S. K. (1989). "The Chemical Effects of Ultrasound". *Sci Am*, 260(2), p.80-86.
- [13] Brand-Williams W. et al. (1995). "Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity". *Food Sci. Tech.* 28, 25–30.
- [14] Matuszewska A. et al. (2018). "Anticancer, antioxidant and antibacterial activities of low molecular weight bioactive subfractions isolated from cultures of wood degrading fungus *Cerrena unicolor*". *PLOS ONE*, 13(6), p.e0197044.
- [15] Οξενκιούν-Πετροπούλου Μ. και Παππά Α. (2009). «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις». 3η Έκδοση. Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα. Σελ.39-42.

### B.1. Ρυθμός ροής τήγματος (MFR)

Ο ρυθμός ροής τήγματος (Melt Flow Rate) αφορά τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των πολυμερών και ορίζεται ως η μάζα πολυμερούς που εκρέει εντός 10 min, μέσω μήτρας κυλίνδρου εκβολής δεδομένης γεωμετρίας, υπό την πίεση εμβόλου γνωστής μάζας και σε δεδομένη, σταθερή θερμοκρασία. Ο δείκτης MFR δίνεται εκφρασμένος σε g/10 min και καθώς δεν αποτελεί μια απόλυτη σταθερά, πρέπει να δηλώνεται πάντα μαζί με το εκάστοτε βάρος εμβόλου, αλλά και την θερμοκρασία διεξαγωγής της μέτρησής του. Στην περίπτωση που δεν είναι γνωστά εκ των προτέρων, πρέπει να αναφέρονται ακόμα, τόσο η πρότυπη μέθοδος που ακολουθείται, όσο και η φύση και φυσική κατάσταση του δείγματος, τυχόν προεπεξεργασία, αλλά και οποιαδήποτε ασυνήθιστη συμπεριφορά κατά τη μέτρηση. [1][2]

Στην πράξη, για τον προσδιορισμό του MFR αξιοποιούνται τα «ροόμετρα τριχοειδούς». Τα ροόμετρα αυτά διακρίνονται σε δύο τύπους: ροόμετρα πλήρωσης- κένωσης και ροόμετρα εκβολής. Τα τελευταία ανταποκρίνονται σε μεγαλύτερο εύρος ρυθμών διάτμησης και επιλέγονται πιο συχνά, για το προσδιορισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων της πλειοψηφίας θερμοπλαστικών πολυμερών. Ωστόσο, ένα ροόμετρο εκβολής δεν μπορεί να ανταπεξέλθει στις μετρήσεις τηγμάτων ρευστών με μεγάλα ιξώδη, όπου απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι αναμονής. [2]

Γενικά, ισχύει ότι ο δείκτης MFR δίνει πάντα μια σχετική εικόνα για την ικανότητα ροής, επεξεργασιμότητας και μορφοποίησης ενός υλικού πολυμερούς, που δεν ανταποκρίνεται στην συμπεριφορά κατά τη χρήση σε πραγματικές, βιομηχανικές συνθήκες πχ. κατά τις διεργασίες εκβολής ή έγχυσης, όπου οι εφαρμοζόμενες πιέσεις είναι πολύ μεγαλύτερες. Η χρησιμότητά του περιορίζεται στη ποιοτική διασφάλιση παραγόμενων παρτίδων πρώτης ύλης, λαμβάνοντας πάντα υπόψη ότι τα ρεολογικά χαρακτηριστικά ενός υλικού είναι άμεσα εξαρτώμενα από τη μοριακή δομή, όσο και από την παρουσία σε αυτό, τυχόν προσμίξεων. Ενδεικτικά, ένα πολυμερές με υψηλό μοριακό βάρος εμφανίζει υψηλά ιξώδη και άρα, χαμηλές τιμές δείκτη MFR και αντιστρόφως. [2][3]

Αναφορικά με την διεξαγωγή των μετρήσεων MFR, ανεξαρτήτως της πρότυπης μεθόδου, η εγκυρότητα και αποτελεσματικότητα εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό και από μερικές άλλες παραμέτρους. Σε πρώτη φάση, άξια προσοχής είναι τα εξωτερικά, μορφολογικά χαρακτηριστικά του υλικού δείγματος που τροφοδοτείται στη συσκευή. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά στοιχεία, τα εξωτερικά, ποιοτικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά δεν είναι καθοριστικής σημασίας για την μέτρηση, με την προϋπόθεση ότι το υλικό βρίσκεται σε μορφή που να είναι εφικτό να εισαχθεί εντός της υποδοχής του οργάνου. Έτσι, μπορεί να είναι πχ. σε μορφή μικρών κόκκων (granules), ινών φιλμ (strips of film), πούδρας (powder) ή ακόμα και σε τυχαία μικρά τεμάχια προερχόμενα από διεργασίες έγχυσης ή μορφοποίησης



(extracted or molded parts). Εδώ, πρέπει να σημειωθεί βέβαια, ότι μια περίπτωση όπως αυτή της πούδρας, είναι πιθανό να προαπαιτεί κάποιου είδους μετατροπή-προσχηματισμό, σε μια πιο συμπαγή μορφή, για διευκόλυνση του ίδιου του πειραματιστή. Η μορφή του δείγματος συνδέεται τέλος, με τη διασφάλιση της αναπαραγωγιμότητας για την σειρά των μετρήσεων και αποτελεσμάτων. Σε δεύτερη φάση, μια άλλη παράμετρος είναι η περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία. Η παρουσία υγρασίας επηρεάζει σημαντικά, τόσο την ίδια τη διεξαγωγή της μέτρησης, όσο και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Για αυτόν το λόγο συχνά, πριν τη φόρτωση των δειγμάτων είναι απαραίτητη η ξήρανσή τους. Όσον αφορά τα θερμοπλαστικά υλικά όμως, όπως το πολυπροπυλένιο, τέτοιου είδους προεπεξεργασία απαιτείται σπάνια, λόγω της χαμηλής υδροσκοπικότητάς τους. [4-6]

Ολοκληρώνοντας, για τον προσδιορισμό του MFR, η τελική τιμή προκύπτει από τη σχέση:

$$MFR = \frac{m \times 600}{t}, \text{ όπου } t = 10 \text{ sec}$$

όπου m: η μετρούμενη μάζα του δείγματος πολυμερικού υλικού [gr]

t: το χρονικό διάστημα ροής τήγματος μέχρι το κόψιμο cut-off interval [sec] [2]

## B.2. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυμετρία ή θερμοβαρυμετρική ανάλυση (thermogravimetric analysis ή TGA) συγκαταλέγεται στις θερμικές μεθόδους χαρακτηρισμού των υλικών και πιο συγκεκριμένα, αφορά την παρακολούθηση της μεταβολής της μάζας μιας ουσίας κατά τη θέρμανσή της σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Η τεχνική εφαρμόζεται κατά κόρον σε αναλύσεις στερεών δειγμάτων και ειδικά στον τομέα των πολυμερών. Επιλέγεται συνήθως, για την μελέτη της θερμικής διάσπασης και σταθερότητας των υλικών, όσο και για την μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα υπό θερμική καταπόνηση. Παραδειγματικά, από τα αποτελέσματα μιας μέτρησης TGA είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα αναφορικά με τον χρόνο πραγματοποίησης μιας αντίδρασης (ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), τη θερμοκρασία εμφάνισης φυσικοχημικών μεταβολών (δυναμική καταπόνηση), την κινητική αντιδράσεων διάσπασης και τις αντιδρώσες ποσότητες των δειγμάτων. Με άλλα λόγια, η μέθοδος είναι κατάλληλη τόσο για ποιοτικές, όσο και για ποσοτικές αναλύσεις. Μια ιδιαίτερη αξιοποίηση της μεθόδου τέλος, αφορά την διεξαγωγή και παρακολούθηση αντιδράσεων πολυμερισμού, κατά τις οποίες οι δειγματοφορείς εξυπηρετούν ως μικρής κλίμακας αντιδραστήρες. [2][7]

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στο γεγονός ότι κατά την θέρμανση των υλικών παρουσιάζονται μεταβολές στη μάζα, λόγω των διαφόρων φυσικών ή/και χημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα, πχ. τήξη, θερμική διάσπαση ή και οξείδωση. Στο γεγονός αυτό βασίζεται και η λειτουργία του θερμοζυγού, του οργάνου διεξαγωγής των μετρήσεων TGA. Ένας θερμοζυγός αποτελείται από φούρνο πύρωσης μεγάλης ακριβείας, σύστημα ρύθμισης και ελέγχου της λειτουργίας του φούρνου και ένα σύστημα επεξεργασίας των αποτελεσμάτων (σε Η/Υ). [2]

Κύριες παράμετροι σχεδιασμού και διεξαγωγής της μεθόδου θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης είναι οι εξής:

- Ο ρυθμός θέρμανσης
- Η αρχική και τελική θερμοκρασία της μέτρησης
- Ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης
- Το είδος και η ροή του περιβάλλοντος αερίου εντός του φούρνου (οξυγόνο, ήλιο, άζωτο κ.α.)
- Η ποσότητα και κοκκομετρία του δείγματος
- Η πυκνότητα πλήρωσης που εμφανίζει το δείγμα εντός του δειγματοφορέα
- Η ποιότητα του δειγματοφορέα-χωνευτηρίου (pan)
- Η βαθμονόμηση θερμοκρασίας και βάρους (αυτόματη στα σύγχρονα όργανα)

Ειδικότερα, όσον αφορά τα πολυμερικά υλικά, τα οποία διακρίνονται από χαμηλή θερμοχωρητικότητα, γενικά συνίσταται η εισαγωγή όσο το δυνατόν μικρότερης ποσότητας δείγματος (εντός των ορίων ευαισθησίας του οργάνου) και με όσο το δυνατό καλύτερη ομοιογένεια. Διαφορετικά, υπάρχει κίνδυνος εμφάνισης βαθμίδων θερμοκρασίας, οδηγώντας σε ανομοιόμορφη κατανομή της στο δείγμα, αλλά και σε απροσδιόριστες συνέπειες στον μηχανισμό της θερμικής αποικοδόμησης. Επιπλέον, πρέπει να λαμβάνεται πάντα υπόψη ότι ανεξαρτήτως υλικού, η πυκνή τοποθέτηση εντός του δειγματοφορέα μπορεί να εμποδίσει την απελευθέρωση των εκλυόμενων αερίων, προκαλώντας θερμοκρασιακή μετατόπιση στο τελικό θερμογράφημα. Η επεξεργασία και ερμηνεία των θερμογραφημάτων είναι ίσως, το πιο κρίσιμο στάδιο της μεθόδου.

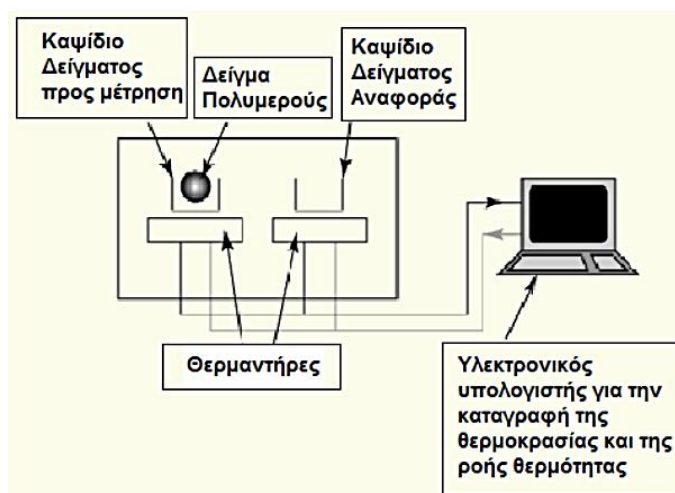
Ένα τυπικό θερμογράφημα TGA, απεικονίζει την μεταβολή της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ανάλυσης του δείγματος. Σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία του εν λόγω γραφήματος αποτελεί η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους του θερμοζυγού, η φυσική σημασία της οποίας ταυτίζεται με το ρυθμό μεταβολής του βάρους κατά την θέρμανση ( $dw/dt$ ). Βάσει αυτών των γραφημάτων μπορεί να βρεθεί ακολούθως, η θερμοκρασία εκκίνησης της αποικοδόμησης, το σημείο ολοκλήρωσής της (όπου εμφανίζεται το «απανθράκωμα») και το % στερεό υπόλειμμα (%residue). Το απανθράκωμα συγκεκριμένα, εντοπίζεται από το γράφημα της πρώτης παραγωγού (DTG), στο σημείο εμφάνισης κορυφής μεγίστου ρυθμού απώλειας μάζας. [2][7]

### **B.3. Διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης (DSC)**

Η διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης (DSC) αποτελεί μια από τις πιο συνηθισμένες πειραματικές τεχνικές για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών, καθώς επίσης και για τον προσδιορισμό του βαθμού κρυσταλλικότητάς τους. Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην καταγραφή της διαφοράς μεταξύ των ενεργειών που απαιτούνται για να διατηρηθούν στην ίδια θερμοκρασία τόσο το δείγμα, όσο και η ουσία αναφοράς, κάτι που επιτυγχάνεται με την βοήθεια ανεξάρτητων θερμαντικών σωμάτων. [2]

Αναφορικά με το **όργανο** μέτρησης του DSC στο εσωτερικό του (Εικόνα 45) αποτελείται από δύο ξεχωριστούς φούρνους πύρωσης υψηλής ακριβείας, ένα σύστημα ρύθμισης και ελέγχου της λειτουργίας του φούρνου και τέλος, ένα σύστημα επεξεργασίας (H/Y) των πειραματικών αποτελεσμάτων. Η **μέθοδος** μέτρησης είναι σχετικά απλή και ξεκινά με εισαγωγή του καψιδίου με την προζυγισμένη μάζα δείγματος, εντός του φούρνου. Η μία από τις δύο κυψελίδες του φούρνου εξυπηρετεί στην τοποθέτηση του δείγματος και η άλλη περιλαμβάνει την ουσία αναφοράς. Ως ουσία αναφοράς μπορεί να επιλεγεί η αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ), το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) ή γυάλινα σφαιρίδια, ενώ στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, η κυψελίδα διατηρείται εντελώς κενή.

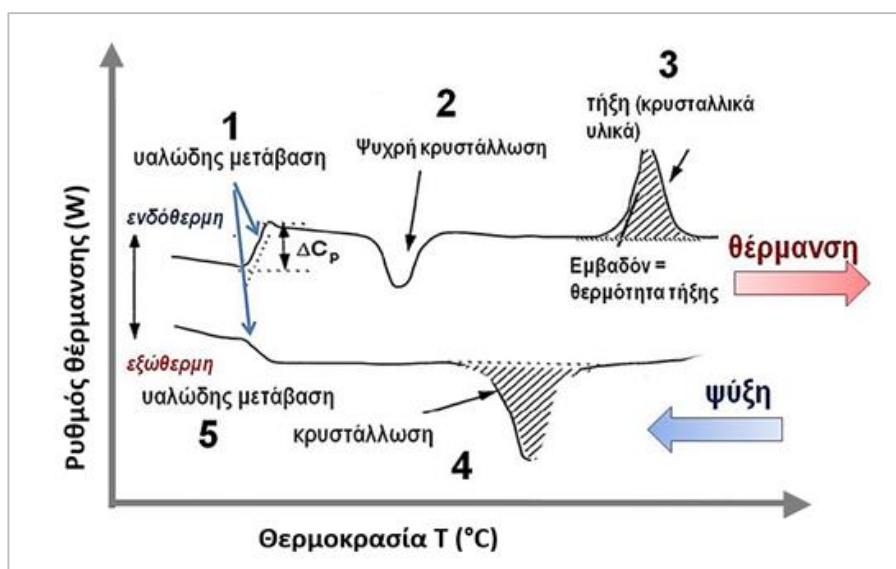
Η παρουσία ή μη, όσο κι ο τύπος της ουσίας αναφοράς είναι καθοριστικής σημασίας για την αξιόπιστη διεξαγωγή μιας μέτρησης DSC. Ειδικότερα, ισχύει ότι στην περίπτωση που επιλεγεί μία ουσία αναφοράς, αυτή πρέπει να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις. Συγκεκριμένα, πρέπει να μην παρουσιάζει θερμικές μεταβολές για το συνολικό εύρος των θερμοκρασιών στο οποίο αξιοποιείται, να μην αντιδρά χημικά με τα καψίδια ή τα θερμοστοιχεία και τέλος, η θερμική χωρητικότητα και αγωγιμότητά της, πρέπει να είναι παραπλήσιες αυτών του δείγματος. [2][7]



Εικόνα 45. Απεικόνιση συστήματος ενός οργάνου DSC

Κατά τη λειτουργία του οργάνου εν συνεχεία, η ατμόσφαιρα εντός του φούρνου μπορεί να είναι οξειδωτική, αλλά στην πλειοψηφία των περιπτώσεων επιλέγεται να είναι αδρανής. Ο θερμικός ελεγκτής θερμαίνει σταδιακά τους υποδοχείς με τον καθορισμένο ρυθμό θέρμανσης και το σύστημα καταγράφει τα δεδομένα της θερμοκρασίας, αλλά και της ροής θερμότητας στους δύο υποδοχείς. Υπό αυτή την καταπόνηση, όπως είναι φυσικό, η κυψελίδα που περιλαμβάνει το δείγμα απαιτεί μεγαλύτερα ποσά θερμότητας για να διατηρήσει τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας της ίσο με αυτόν του καψιδίου αναφοράς. Σε αυτήν την παρατήρηση στηρίζεται η μελέτη των φυσικοχημικών μεταβολών που λαμβάνουν χώρα κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού των θερμικών ιδιοτήτων ενός πολυμερούς με DSC. [7]

Ένα τυπικό γράφημα DSC (Σχήμα 39) απεικονίζει τις ενεργειακές μεταβολές ενός υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, τα ενδόθερμα και εξώθερμα φαινόμενα που πραγματοποιούνται καταγράφονται ως κορυφές, με τα αντίστοιχα εμβαδά των καμπυλών τους να εκφράζουν την απορρόφηση/ έκλυση θερμότητας των φυσικοχημικών δράσεων (πχ. τήξη, κρυστάλλωση, διάσπαση). Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι με την συγκεκριμένη θερμική μέθοδο είναι εφικτό να μελετηθούν ακόμα, οι μεταβολές που λαμβάνουν χώρα κατά τον πολυμερισμό ή την σκλήρυνση ρητινών. [2]



Σχήμα 39. Τυπικό γράφημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC

Σε πιο θεωρητικό επίπεδο, όπως προαναφέρθηκε, από τα διαγράμματα του DSC δίνεται το εκάστοτε εμβαδό τήξης δείγματος (κανονικοποιημένη τιμή), δηλαδή η ενθαλπία τήξης ( $\Delta H_m$ ). Το μέγεθος αυτό είναι ανάλογο της κρυσταλλικής μάζας του δείγματος και μέσω της παρακάτω εξίσωσης είναι δυνατός ο προσδιορισμός του βαθμού κρυσταλλικότητάς του κατά μάζα: [2]

$$x_c = 100 \times \frac{\Delta H_f}{\Delta H_o}$$

όπου  $\Delta H_f$ : η απορροφούμενη ενέργεια ανά γραμμάριο δείγματος [J/g]

$\Delta H_o$ : η ενθαλπία τήξης του αντίστοιχου ολοκρυσταλλικού υλικού [J/g]

Σε περίπτωση που κατά την ανάλυση υφίσταται κρυστάλλωση, η κρυσταλλικότητα του δείγματος υπολογίζεται από την τροποποιημένη εξίσωση:

$$x_c = 100 \times \frac{(\Delta H_f - \Delta H_c)}{\Delta H_o}$$

όπου  $\Delta H_f$ : η **απορροφούμενη** ενέργεια ανά γραμμάριο δείγματος [J/g]

$\Delta H_o$ : η ενθαλπία τήξης του αντίστοιχου ολοκρυσταλλικού υλικού [J/g]

$\Delta H_c$ : η **εκλυόμενη** ενέργεια ανά γραμμάριο δείγματος [J/g]

## B.4. Φασματομετρία Υπερύθρου με την Τεχνική Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (ATR- FTIR)

Η φασματομετρία υπερύθρου (infrared spectrometry ή IR) συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης και στηρίζεται στην απορρόφηση ακτινοβολίας στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα υπερύθρου ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) από μόρια του εξεταζόμενου υλικού. Με την απορρόφηση της ακτινοβολίας, τα μόρια διεγείρονται σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες δόνησης, αποδεσμεύοντας τα γνωστά φωτόνια, η ενέργεια των οποίων μετατρέπεται σε θερμότητα που εκφράζεται με μεταβολή της θερμοκρασίας, η οποία και καταγράφεται από το όργανο της μέτρησης. [8]

Γενικά, η υπερύθρη φασματομετρία (IR) περιλαμβάνει επιμέρους τεχνικές ανάλυσης, από τις οποίες πιο δημοφιλείς είναι η φασματομετρία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transformed IR ή FTIR) και η φασματομετρία υπερύθρου με τεχνική αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance FTIR ή ATR-FTIR). Ειδικότερα, για την τελευταία, η μέθοδος **ATR-FTIR** αξιοποιείται στην ανάλυση δειγμάτων που είναι δύσκολο να μελετηθούν με τις συμβατικές φασματομετρικές μεθόδους, όπως μεταξύ άλλων και για τα πολυμερικά υλικά.

Πράγματι, τα τελευταία χρόνια, η αξιοποίηση της ATR-FTIR στον κλάδο των πολυμερών βρίσκει όλο και μεγαλύτερη απήχηση. Ήδη αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές μεθόδους ποιοτικής -αλλά συχνά και ποσοτικής- ανάλυσης και ταυτοποίησης ομοπολυμερών, συμπολυμερών και μιγμάτων πολυμερών. Συγκεκριμένα, επιλέγεται σε εφαρμογές όπως πχ. ο χαρακτηρισμός της μοριακής δομής (τακτικότητα, διακλαδώσεις, κρυσταλλικότητα, δεσμοί υδρογόνου, προσανατολισμός κ.), ο προσδιορισμός βαθμών πολυμερισμού, ο έλεγχος των διεργασιών πολυμερισμού, η εξέταση επιφανειακών ιδιοτήτων πολυμερών, καθώς και η μελέτη και διερεύνηση των διεργασιών και μηχανισμών αποσύνθεσής τους. Ακόμα, είναι κατάλληλη για την εξέταση διαλυμάτων, δειγμάτων μεγάλου πάχους, αλλά και υψηλά απορροφητικών, αδιαφανών στερεών, στα οποία περιλαμβάνονται τα λεπτά φιλμ και οι επικαλύψεις, τα κονιοποιημένα υλικά (σκόνες), λεπτά υμένια πολυμερών, νήματα, κόλλες κ. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα όλων όμως, έγκειται στο γεγονός ότι για τη διεξαγωγή μιας μέτρησης, η μέθοδος δεν απαιτεί προεπεξεργασία του δείγματος, παρά μόνο μια απειροελάχιστη ποσότητα προς τοποθέτηση σε επαφή με τον κρύσταλλο του οργάνου. Η επίτευξη καλής επαφής με τον κρύσταλλο είναι καθοριστικής σημασίας για την ακρίβεια και αξιοπιστία των ληφθέντων φασμάτων. Για αυτόν το λόγο, χρησιμοποιείται ειδικός εξοπλισμός που πιέζει κατάλληλα, το δείγμα πάνω στον κρύσταλλο/διαμάντι. Όσο καλύτερη είναι η ποιότητα του κρυστάλλου τέλος, τόσο καλύτερη θα είναι η ανταπόκριση του οργάνου και κατά συνέπεια, η εγκυρότητα των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Αναλυτικότερα, κατά την διεξαγωγή μετρήσεων με ένα ATR-FTIR φασματοόμετρο απαιτείται πρωτίστως, να ληφθεί ένα τυφλό φάσμα (χωρίς δείγμα) και κατόπιν λαμβάνεται το φάσμα του δείγματος. Η διαδικασία αυτή σχετίζεται άμεσα με την ευαισθησία του οργάνου, αφού ακόμα και ο αέρας από την ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος μπορεί να δίνει κορυφές. Επιπλέον, κάθε φάσμα προκύπτει ως ο μέσος όρος  $n$  επαναλήψεων. Με βάση τα παραπάνω, το τελικό φάσμα είναι η αφαίρεση ενός  $n$  μέσου όρου επαναλήψεων του τυφλού από ένα  $n$  μέσο όρο επαναλήψεων του δείγματος. Ο αριθμός των επαναλήψεων μπορεί να επιλεγεί από τον χρήστη και αυξάνει την ακρίβεια ενός φάσματος, παράλληλα όμως και το χρόνο διάρκειας της σάρωσης. Οι πολλαπλές σαρώσεις είναι απαραίτητες, διότι η εκπομπή από την πηγή φωτός του οργάνου δεν είναι συνεχής. Η πηγή του οργάνου εκπέμπει φως και άρα, υπάρχουν μικρές αυξομειώσεις της ενέργειας που εκπέμπεται που επηρεάζουν το φάσμα. Για αυτόν το λόγο, από το όργανο λαμβάνονται πάντα, πολλαπλά φάσματα με μικρές αυξομειώσεις και από τον μέσο όρο αυτών, επιτυγχάνεται τελικά, η μέγιστη μαθηματική ακρίβεια των αποτελεσμάτων. [8][9]

Από τα παραπάνω, συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η ATR-FTIR αποτελεί μία μη καταστρεπτική, εύκολη, απλή, ταχεία, αλλά και ευέλικτη αναλυτική μέθοδο, ικανή να παρέχει φάσματα πολύ υψηλής ποιότητας για μία μεγάλη ποικιλία υλικών.

## Βιβλιογραφία

- [1] ASTM D1238-04 "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer".
- [2] Επιμέλεια Βουγιούκα Ν. Σ. Κορρές Δ. Μ. (2020). «Μηχανική παραγωγής πολυμερικών υλικών: Οδηγός εργαστηριακών ασκήσεων». Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα
- [3] Natarajan S. (2015). "Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts". Processes by Dennis B. Malpass and Elliot I. Band. Mater Manuf Process, 31(3), pp.379-380.
- [4] DS/EN ISO 1133-1 (2012). "Plastics\_ Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume - flow rate (MVR) of thermoplastics\_ Part 1: Standard method."
- [5] DS/EN ISO 19069-1 (2015). "Polypropylene (PP) moulding and extrusion materials Part 1: Designation system and basis for specifications."
- [6] Dynisco Polymer Test Systems. "LMI 4000 Series Melt Indexer Manual V3.1."
- [7] Παππά Α. (2004). «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης\_Χρωματογραφικές Θερμικές Ηλεκτρομετρικές Φασματομετρία μάζας». Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα.
- [8] Οξενκιούν-Πετροπούλου Μ. Παππά Α. (2009). «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Εργαστηριακές Ασκήσεις». 3η Έκδοση. Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα. Σελ.53-65.
- [9] Κουή Μ. Αβδελίδης Ν. Θεοδωρακέας Π. Χειλάκου Ε. (2015). «Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών». Κεφάλαιο 7. Εκδόσεις Κάλλιπος. Αθήνα.